

高温・加圧型熱重量分析装置の開発研究

(研究課題番号 07555545)

平成7年度～平成8年度科学研究費補助金（基盤研究（A）（1））

研究成果報告書

平成9年3月

研究代表者 松田 仁樹

(名古屋大学工学部助教授)

はしがき

化石燃料の枯渇問題に代表されるエネルギー問題、また、地球規模の環境問題への関心が近年高まりつつあるが、一方でエネルギー需要の増加、ならびに環境汚染は進行し続けている。このため、最近ではこの両観点からエネルギー高効率利用を基本に、高压石炭ガス化、燃焼、高温・高压脱硫をはじめケミカルヒートポンプなどの研究が盛んに行われている。これらは一般に高温・加圧条件下における反応を利用しているが、既往の装置はその多くが高温・常圧を作動域としたものであり高温・加圧という厳しい制約条件に対しては必ずしも十分なものであるとは言い難く、新たな高精度高温・加圧熱重量分析装置の開発が強く求められている。

そこで本研究ではかかる条件に対応した簡便かつ精度の高い信頼性のある測定技術の確立を目的とし、固・気化学反応、吸・脱着現象をモデル反応に選び、常温～1200℃、常圧～10気圧の範囲において試作装置による測定を行い、その信頼性の評価を行った。さらに腐食性ガス・凝縮性ガスなど測定上問題となる反応系についても検討を行い、その測定限界を明らかにすると共にさらに進んだアドバンス型熱重量分析装置の設計基準を得た。

本報告書ではモデル反応として選定した吸・脱着現象（ゼオライト/二酸化炭素系）、固・気化学反応、特に無機酸化物/炭酸塩反応の高温・加圧条件下における静的・動的検討、ならびに先の検討の結果に基づき試作した高温・加圧型熱重量分析装置の実証試験の結果について述べる。本報告書が高温・加圧プロセス研究の新たな可能性の一つを切り開けば幸いである。

名古屋大学図書	
和B	89578

研究組織

- 研究代表者：松田 仁樹 (名古屋大学工学部助教授)
研究分担者：板谷 義紀 (名古屋大学工学部助手)
研究分担者：渡辺 藤雄 (名古屋大学工学部助手)
研究分担者：武田 詔平 (北海道工業技術研究所極限環境材料部研究員)
研究分担者：前田 幸雄 (真空理工(株)分析グループ技術課主任研究員)

研究経費

平成7年度	14,300千円
平成8年度	4,700千円
計	19,000千円

研究発表

(1) 学会誌発表

- 1) 発表者名：Kyaw Kyaw, H. Matsuda and M. Hasatani
テーマ名：Applicability of Carbonation/Decarbonation Reaction to High-Temperature Thermal Energy Storage and Temperature Upgrading
学会誌、巻、年月日：J. of Chem. Eng. Japan, vol. 29 NO.1, pp. 119-125, 1996
- 2) 発表者名：Kyaw Kyaw, M. Kanamori, H. Matsuda and M. Hasatani
テーマ名：Study of Carbonation Reaction of Ca-Mg Oxides for High-Temperature Energy Storage and Heat Transformation
学会誌、巻、年月日：J. of Chem. Eng. Japan, vol. 29 No.1, pp. 112-118, 1996
- 3) 発表者名：T. Shibata, Kyaw Kyaw, F. Watanabe, H. Matsuda and M. Hasatani
テーマ名：Study of CO₂ Adsorptivity of Adsorbents under High Temperature and Pressure for Inorganic Oxide-CO₂ Chemical Heat Pump
学会誌、巻、年月日：J. of Chem. Eng. Japan, vol. 29 No.5, pp. 830-835, 1996

(2) 口頭発表

- 1) 発表者名：Kyaw Kyaw、松田 仁樹、架谷 昌信
テーマ名：Basic Study of Reaction Kinetics and Rate Mechanism of CaO-CO₂
Reversible Reaction for Thermal Energy Storage
学会名、年月日：化学工学会第61年会、平成8年4月2日

- 2) 発表者名：渡辺 藤雄、吉田 浩隆、松田 仁樹、架谷 昌信、佐治 明
テーマ名：高温ケミカルヒートポンプへ組み込むゼオライト/CO₂系の高温・
加圧下における吸着速度特性
学会名、年月日：化学工学会第29回秋季大会、平成8年9月19日

- 3) 発表者名：Kyaw Kyaw, F. Watanabe, H. Matsuda, M. Hasatani
テーマ名：Study of Thermal Regeneration of CaO for CaO-CO₂-CaCO₃ Type
High Temperature Chemical Heat Pump
学会名、年月日：化学工学会第29回秋季大会、平成8年9月19日

- 4) 発表者名：M.Kubota, Kyaw Kyaw, F. Watanabe, H. Matsuda, M. Hasatani
テーマ名：Production of Thermal Energy above 1773K by means of Reversible
Carbonation Reactions
学会名、年月日：化学工学会第29回秋季大会、平成8年9月19日

- 5) 発表者名：Kyaw Kyaw、窪田 光宏、渡辺 藤雄、松田 仁樹、架谷
昌信
テーマ名：CaO/CaCO₃系高温CHPにおけるCaCO₃の脱炭酸化反応に関する
研究
学会名、年月日：化学工学会第29回秋季大会、平成9年3月28日、発表予定

序 章

化石燃料をはじめとする各種資源の枯渇が大きな問題と成りつつあるが、世界のエネルギー需要はますます増大することが予想される。また、近年ではCO₂やSO_x、NO_xによる地球温暖化、酸性雨などの地球規模の環境問題も深刻化している。これらエネルギー・環境両問題に対処するに当たり、科学技術は高温・加圧あるいは極低温といった極限領域への進展が著しい。たとえば、低温領域では超電導発・蓄電、リニアモーターカーなどに代表される超電導を利用した各種産業の創造が進んでいる。

一方、高温・加圧領域ではエネルギー供給サイトとして核融合をはじめとしHTGRなど、またエネルギー利用サイトとして石炭ガス化や高温水素製造、ケミカルヒートポンプ、高温・高圧脱硫、超臨界状態の利用などが挙げられる。これらの領域は従来ハンドリング面の問題などから利用が進んでいなかったが、現在では反応、材料、プロセスなど様々な観点から積極的に研究が進められている。低温領域に比べ高温・加圧領域は利用可能域が広く、今後さらに新たな技術の展開も大いに期待されるが、これらの技術の創造、研究、ブレークスルーのためには、高温・加圧下における現象の正確な把握がきわめて重要であると考えられる。しかし、たとえば化学反応や吸着などの反応プロセス特性の解明にこれまで用いられてきた技術は常温・常圧もしくは高温・常圧をターゲットにした技術がほとんどであり、高温・加圧という厳しい条件に対して必ずしも十分であるとは言えず、この条件に対応した新たな精密測定技術の確立が急務となっている。

一方、本研究者らはエネルギー利用の高効率化という観点に立脚し、これまでCaOをはじめとする無機酸化物/炭酸塩を用いた高温ケミカルヒートポンプを提案、研究を行っている。ケミカルヒートポンプは可逆化学反応の際の吸熱・発熱現象およびその圧力-温度依存性を利用することにより熱エネルギー貯蔵・熱改質を行うシステムであり、熱改質を行う高温側反応系と作動媒体であるCO₂を貯蔵・蓄熱を行う低温側反応系の2系から構成される。ケミカルヒートポンプは顕熱、潜熱蓄熱に比べ単位質量当たりの貯蔵エネルギー量が大きい、ヒートロス

ほとんど生じない、長期蓄熱が可能、熱改質が可能、など、数々の利点を有しており、アンモニアシステム、水酸化物システム、炭酸塩システムなどの多くの候補反応系が提案されている。しかし、従来のケミカルヒートポンプはそのほとんどが700K程度を上限とした温度レベルの下に提案されており、その作動領域の拡大が望まれていた。

提案した無機酸化物/炭酸塩/吸着材系高温ヒートポンプは高温側反応系として無機酸化物の炭酸化反応を用い、低温側反応系として固体吸着材による吸着現象を利用している。カルシウム系を例とした場合、773Kの熱エネルギーを1273Kに改質することが可能であると考えられ、高温域をターゲットを置いた技術として大変有望視されている。

本ヒートポンプの実現に向けての検討課題として、高温・低温両系ともに、反応、吸着の平衡論的・速度論的検討が挙げられる。これは、平衡論データ（炭酸化反応における圧力-温度依存性、反応熱、吸着における吸着容量、吸着熱、圧力-温度依存性など）がヒートポンプの基本的性能（作動域、発生エネルギー量、装置容量）を支配、反応速度、吸着速度がヒートポンプの蓄・放熱速度を支配していることによる。特に高温系ケミカルヒートポンプはその性質上、反応の圧力-温度依存性を利用しているため高温・加圧条件下での操作が必要となり、検討も先の条件下において行われることが不可欠であると考えられる。

しかし、これまで無機酸化物の炭酸化・脱炭酸化反応に関する検討、あるいは吸着に関する平衡論・速度論的検討は非常に数多くなされているにもかかわらず、それらはいずれも常温・常圧程度を条件としており、本ヒートポンプで使用するような高温・加圧における検討はほとんどなされていない。

そこで、本研究では本ケミカルヒートポンプの要素反応である無機酸化物・炭酸塩反応、CO₂吸着現象の高温・加圧条件下での解明を通し、得られた知見に基づき、かかる条件に対処可能な精密熱重量分析装置を中心とした高温・加圧条件精密測定技術の確立を目的とした。

具体的には、1章において各種吸着材に対する高温・高圧下におけるCO₂吸着平衡特性の解明、2章ではゼオライト13Xに対するCO₂吸着速度特性の解明、3章

では常圧下における無機酸化物の炭酸化・脱炭酸化反応速度に関する検討、4章では試作した高温・加圧型熱重量分析装置による無機酸化物の炭酸化反応に関する検討を行った。

1章 高温・加圧下における吸着材の CO₂吸着平衡特性の解明

はじめに

序章において提案したケミカルヒートポンプ¹⁾のCO₂貯蔵系として用いられる固体吸着材によるCO₂吸着に関する検討項目として、高温・加圧下におけるCO₂平衡吸着特性、吸着速度の2点が挙げられる。

本章では、平衡論的視点に立ち、はじめに種々の吸着材による常圧下におけるCO₂吸着特性を把握し、その結果に基づき高温系に適用し得る吸着材を選定、高温・加圧系におけるCO₂吸着特性の解明を行った。さらに、選定吸着材のヒートポンプ組み込みの適用性を平衡関係ならびにCOPに基づき評価した²⁾。

1. 常温・常圧下における各種吸着材のCO₂吸着特性

本研究は高温・加圧条件下におけるCO₂吸着特性の解明を目的としているが、常温・常圧下の各種吸着材のCO₂吸着特性の把握は吸着材-CO₂の親和性、最適吸着材選定における指標の一つとしての適用が可能であると考えられる。そこで、まず常温・常圧程度におけるCO₂吸着特性の解明を行う。

CO₂吸着性能の基礎的検討において、吸着系からゼオライト13X (Fuji-Davison Co. Ltd.)、活性炭、カルシウム添着シリカゲル、アミン添着シリカゲルの4種、また反応系からチタン酸バリウムを試料として用いた。実験は150℃で数時間脱気した後、BET比表面積測定装置³⁾にてCO₂吸着平衡を測定した。各試料の物性値をTable1-1に、CO₂吸着平衡の測定結果をFig.1-1に示す。なお、測定温度はゼオライト13Xでは273K、その他の試料では298Kである。

本図より、いずれの試料も圧力の増加に伴い吸着量の増加が見受けられる。しかし、ゼオライト13Xの吸着量がかなり大きいのに対しチタン酸バリウム、カルシウム添着シリカゲル、アミン添着シリカゲルではきわめて小さく、ゼオライト13Xの1/10程度になっている。また、本図では示していないが、本実験活性炭より5-15倍の比表面積を持つスーパー活性炭と呼ばれる試料が知られており、実

験活性炭においてさえもゼオライト13Xの1/2程度の吸着能を持つことを考えるとスーパー活性炭の吸着性能はかなり高いことが見込まれる。

この結果より、吸着量が大きく比較的高温への耐久性があると予想されるゼオライト13X、スーパー活性炭について、高温・加圧条件下における吸着特性の解明を行った。

2. 実験

2.1 測定装置

CO₂吸着平衡測定装置の概略図をFig.1-2に示す。本装置はCO₂ガスシリンダー、試料室、圧力調整室、真空ポンプにより構成され、各部がバルブを介して接続されている。試料室、圧力調整室はステンレス製耐圧容器であり、有効容積はそれぞれ112.5cm³、127.5cm³である。両室の周囲には電熱線が巻かれ、さらにその周囲および系全体が断熱材により覆われている。系内温度は両室中央部に設置した熱電対により測定し、PID調節器により制御を行う。

2.2 実験方法

試料（約1～5g）を精秤した後、試料室に装填する。V₁、V₂を開き573Kにおいて試料の真空脱気ならびに系内の排気を6時間程度行った後、V₁、V₂を閉じて系内を測定温度に設定する。V₃を開き圧力調整室にCO₂ガスを導入、所定圧力に調整した後V₂を開き、試料室内へCO₂ガスを導入することにより吸着操作を行った。系内の圧力変化が認められなくなった時点を吸着平衡とし、圧力変化よりCO₂吸着量を算出した。以後、圧力調整室へのCO₂ガス導入、圧力調整、V₂開放による吸着操作を繰り返し、吸着平衡測定を行った。

一方、脱着過程は吸着平衡到達後、V₂を閉じ、V₃を開くことにより圧力調整室を減圧、その後V₂を開くことにより脱着させ、吸着操作と同様圧力変化により脱着量を算出した。

3. 結果 および 考察

3.1 吸着平衡

Figs.1-3、4にゼオライト13Xおよびスーパー活性炭のCO₂吸・脱着等温線を示す。本図より以下の結果が得られる。1) 両試料とも吸着温度が低く吸着圧力が大きいほど吸着量は増加する。2) 両試料とも吸・脱着においてヒステリシスループを形成しない。3) ゼオライト13Xにおいては等温線の形状が温度により異なり、吸着温度が低い場合には低圧力領域における鋭い吸着量の立ち上がりの後増加の鈍りが見られるが、高温吸着では圧力に伴い吸着量がほぼ一様増加する。4) スーパー活性炭の場合はいずれの温度においても吸着圧力の増加に伴い、吸着量が一様増加する。1) の結果に関しては吸着量が圧力および温度の関数であり、吸着温度が高いほど分子運動が大きくなるため、吸着相互作用が低下し吸着量が減ると考えられる。また、2) の結果からCO₂ 吸着においては毛管凝縮は起こらないことが示唆される。

3.2 吸着等量線および吸着熱の算出

Figs.1-5、6はゼオライト13X、スーパー活性炭のCO₂吸着平衡関係を次式のFreundlich式により整理し直したものである。

$$q = kP^{\frac{1}{n}} \quad (1-1)$$

両吸着材ともきわめて良好な直線性を示しており、両吸着材のCO₂吸着平衡がFreundlich式により相関されることが確認された。Table1-2に本図に基づいて算出されたFreundlich定数を示す。本表より、吸着温度の上昇に従いスーパー活性炭のnの値は若干の減少傾向が見られる程度であるが、ゼオライト13Xでは著しく減少しており、573Kの値は303Kのその1/4程度となっている。一般にnは吸着相互作用の強さを示すことから、ゼオライト13Xの場合、吸着温度の上昇により急激に吸着相互作用が小さくなることが予想され、吸着温度が吸着に大きな影響を及ぼすと考えられる。

次に平衡吸着関係より次式のClausius-Clapeyronの式を利用して各吸着量における吸着熱を算出した結果をTable 1-3に示す。

$$\log \left(\frac{P_1}{P_2} \right) = - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1-2)$$

Table 1-3 Calculated heat of adsorption in 473~573K

Adsorptivity [kg · kg ⁻¹ -ads]	Zeolite 13X [kJ · kg ⁻¹ -CO ₂]	Super Activated Carbon [kJ · kg ⁻¹ -CO ₂]
0.01	1495.5	554.5
0.02	1238.6	518.2
0.04	981.8	481.8
0.06	831.8	459.1
0.08	725.0	445.5
0.10	640.9	434.1

ゼオライト13X、スーパー活性炭いずれも吸着量が少ない程吸着熱は大きく、吸着量の増加に伴い減少する傾向が見受けられる。特にゼオライト13Xはその傾向が顕著に表れ、吸着量0.1kg/kg-adsでの吸着熱は吸着量0.01kg/kg-adsの値の半分以下になっている。また、両吸着材を比較するとゼオライト13Xの吸着熱は活性炭の1.5~3倍の値になっている。吸着量が少ない部分は単分子層吸着が起こる領域であり、本結果からゼオライト13XとCO₂が直接吸着する際の吸着熱はきわめて大きいことが予想される。

4. CaO/CO₂/吸着材系ケミカルヒートポンプに関する検討

4.1 CaO/CO₂/ゼオライト13X系

序章で述べたようにケミカルヒートポンプは平衡圧力および温度が異なる2つの反応系を利用して作動することから、ゼオライト13X、スーパー活性炭/CO₂吸着系と無機酸化物反応系を組み合わせることによりCO₂を作動媒体とするヒートポンプの構成が考えられる。3.2で得られたFreundlich式に基づいた吸着等量線とCaO/CaCO₃反応平衡関係⁴⁾を利用することにより、Fig.1-7に示されるCaO/CO₂/ゼ

オライト13X系ヒートポンプの操作線図が得られる。なお、本操作線図は昇温モードを想定している。

高温側反応系であるCaCO₃に7.2kPaにおいて1003Kの熱を加えると、吸熱・脱炭酸化反応が起こり作動媒体となるCO₂が生成、圧力差により低温側反応系へ移動、332Kでゼオライト13Xに吸着され（吸着量：0.06kg-CO₂/kg-Zeolite13X）蓄熱状態となる。次に吸着・蓄熱状態にあるゼオライト13Xを332Kから574Kに加熱するとゼオライトの吸着量が0.06kg-CO₂/kg-Zeoliteから0.01kg-CO₂/kg-Zeoliteへ減少、余剰CO₂が脱着しCO₂圧力が7.2kPaから500kPaに昇圧される。このCO₂と先に脱炭酸化反応したCaOが500kPa、1003Kにおいて炭酸化反応することにより発熱し、1250Kへ昇温される。

以上の操作により、本ヒートポンプでは1003Kの熱源を1250Kに昇温することが平衡論的に可能であることが確認される。

4.2 CaO/CO₂/スーパー活性炭系

スーパー活性炭系を低温側反応系に用いる操作の一例をFig.1-8に示す。先に述べたゼオライト13Xの場合と同様の操作が考えられるが、ゼオライト13Xに比べスーパー活性炭の吸着性が低圧力域で乏しいため、両系で同じ温度に昇温すると仮定するとゼオライト13Xの場合よりも高温域での稼働が必要なことが分かる。

先のゼオライト13Xと同様にFig.1-8の操作は以下のようになる。CaCO₃に100kPaにおいて1113Kの熱を加えると、吸熱・脱炭酸化反応が起こり作動媒体となるCO₂が生成、圧力差により低温側反応系へ移動、333Kでスーパー活性炭に吸着され蓄熱状態となる。吸着・蓄熱状態にある本吸着材を333Kから694Kに加熱すると、スーパー活性炭の吸着量が0.06kg-CO₂/kg-SACから0.01kg-CO₂/kg-SACへ減少、余剰CO₂が脱着し、CO₂圧力が100kPaから500kPaに昇圧される。このCO₂と先に脱炭酸化反応したCaOが500kPa、1113Kにおいて炭酸化反応することにより1250Kへの昇温が可能であることが確認される。

4.3 各種CO₂貯蔵系を用いたケミカルヒートポンプに関するCOPを指標とした評価

ヒートポンプ評価法の一つとしてCOP（成績係数）を指標とする方法がある。そこで、上述したCaO/CO₂/Zeolite13X系、CaO/CO₂/Super activated carbon系、さらに比較のためにCO₂貯蔵法としてコンプレッサーによる機械圧縮を利用したCaO/CO₂/Compressor系について、昇温モードにおけるCOPを算出した。本評価で用いたCOPの定義は次式で表される。

$$\text{COP} = \frac{\text{炭酸化反応により得られる熱エネルギー}}{\text{CO}_2\text{再生に要するエネルギー}}$$

また、COPを算出するにあたり以下の仮定を行った。

- 1) CaCO₃の脱炭酸化反応には1003Kの熱源を使用する。
- 2) 熱分解により生成したCO₂を貯蔵する吸着材の操作域は0.01kg-CO₂/kg-adsorbentから0.06kg-CO₂/kg-adsorbentとする。
- 3) 機械的圧縮では373KにおいてCO₂を等温圧縮し貯蔵する。

以上により昇温温度に対して算出された各系のCOP値をFig.1-9に示す。本図より、CO₂貯蔵法によらずCOPは炭酸化反応の昇温幅に依存しており、昇温温度が高くなるに従いCOPは低下する傾向を示す。また、吸着材系を比較すると、蓄熱操作のみ、つまり再度1003Kの熱を発生させる場合ではスーパー活性炭系の方が大きなCOPとなっているが、高温への昇温操作に従いそのCOPは急激に低下する。これは高温昇温には加圧下でのCaO/CO₂反応が必要となるが、スーパー活性炭系においてCO₂の加圧脱着を行うためにはゼオライト13X系より高温が必要なため、多くの熱エネルギーが投入されることに起因する。例えば1003Kから1250Kへの昇温の場合、4.1、4.2で述べたようにスーパー活性炭系では694Kの加熱が必要であるが、ゼオライト13X系の場合は570Kでよい。このため、昇温温度の高温化に伴いスーパー活性炭系ではCOP値が0.7から0.16へと大幅に低下するのに比べて、ゼオライト13X系では0.5から0.3へと小幅な低下にとどまっている。

また、ゼオライト13X系に関して、操作域を0.01kg-CO₂/kg-adsorbentから

0.10kg-CO₂/kg-adsorbentとした場合のCOP値をFig.1-9に併示する。この結果、吸着能力は吸着系を用いる場合のCOP値に大きく影響を及ぼすことがわかる。

さらに、機械的圧縮系のCOP値は吸着系に比べかなり高いが、昇温温度が高くなるのに伴い、吸着系との差が小さくなる傾向がうかがわれる。

結 言

CO₂を作動媒体とする無機酸化物/炭酸塩/吸着材系高温ケミカルヒートポンプに関して、吸着材のCO₂吸着平衡特性の実験的検討、ならびにケミカルヒートポンプへの適用性についての平衡論的検討を行った。その結果以下のことが明らかとなった。

- 1) ゼオライト13Xおよびスーパー活性炭のCO₂吸着量は温度の上昇に伴って減少するが高温下においてもCO₂吸着が確認された。また、両吸着材とも吸・脱着におけるヒステリシスループは見られなかった。いずれの吸着材も吸着圧力の増大に伴い吸着量が増大するが、ゼオライト13Xの吸着平衡曲線は低圧で鋭い立ち上がりを見せた後、増加傾向が鈍るのに対して、スーパー活性炭では一様増加の傾向が見られた。
- 2) いずれの吸着材もFreundlich式による相関が可能であり、Clausius-Clapeyron式より算出した吸着熱はゼオライト13Xの方がスーパー活性炭より1.5～3倍大きな値となっている。また、ゼオライト13Xの場合、吸着初期の吸着熱がきわめて大きく、吸着の進行に従い急激に減少するのに対し、スーパー活性炭ではほぼ一定値を示すことが明らかになった。
- 3) P-T線図による昇温操作に関する検討により、いずれの吸着材も無機塩酸化物を利用したヒートポンプの組み込み吸着系として適用し得るが、ゼオライト13Xの方が作動域の緩和が可能であることが明らかになり、より有効であることが示唆された。また、COP値の観点からも昇温モードにおいてはゼオライト13Xの方が有効であることが確認された。

Nomenclature

d	=	average pore diameter	[m]
dp	=	particle diameter	[m]
ΔH	=	heat of adsorption	[J \cdot kg ⁻¹]
k	=	Freundlich constant	[-]
n	=	Freundlich constant	[-]
P	=	CO ₂ pressure	[Pa]
q	=	amount adsorbed	[kg \cdot kg ⁻¹]
R	=	gas constant	[J \cdot mol ⁻¹ \cdot K ⁻¹]
SA	=	surface area	[m ² \cdot kg ⁻¹]
T	=	temperature	[K]
V _p	=	pore volume	[m ³ \cdot kg ⁻¹]

Literature cited

- 1) Kyaw Kyaw, H. Matsuda, and M. Hasatani; Applicability of Carbonation/Decarbonation Reactions to High-Temperature Thermal Energy Storage and Temperature Upgrading, J. Chem. Eng. Japan, 29, 119-125, 1996
- 2) Shibata, T., Kyaw Kyaw, F. Watanabe, H. Matsuda and M. Hasatani; Study of CO₂ Adsorptivity of Adsorbents under High Temperature and Pressure for Inorganic Oxide-CO₂ Chemical Heat Pump, J. Chem. Eng. Japan, 29, 830-835, 1996
- 3) F. Watanabe and M. Hasatani; Intraparticle Diffusion Mechanisams in Liquid Phase Adsorption on Acrive Carbon Particles of Relatively Large Diameter, Kagaku kougaku Ronbunshyu, 8, 68-692, 1982
- 4) Hill, K. J. and E. R. S. Winter; Thermal Dissociation Pressure of Calcium Carbonate, J.Phys. Chem., 60, 1361-1362, 1956

Table 1-1 Physical properties of some adsorbents reviewed in this study

Sample	Zeolite 13X	Super activated carbon (SAC)	Activated carbon	Silica gel (calcium doped)	Silica gel (amine doped)	Barium titanate (Ba TiO ₃)
Particle size						
$d_p \times 10^3$ [m]	1.68 - 2.38	0.02	0.02 - 4.0	0.074 - 0.149	0.074 - 0.149	powder
Surface area						
$SA \times 10^{-3}$ [m ² ·kg ⁻¹]	440	3700	211 - 1000	249	238	2.36
Pore volume						
$V_p \times 10^3$ [m ³ ·kg ⁻¹]	0.272	2.2	0.8 - 0.9	0.98	0.86	0.0045
Avg. pore						
$d \times 10^{10}$ [m]	10	15 - 18	15 - 18	145	131	37.9

Table 1-2 List of Freundlich's constant

Temperature [K]	Zeolite 13X		Super activated carbon	
	k [-]	n [-]	k [-]	n [-]
287.5			1.41×10^{-6}	1.01
303	1.44×10^{-2}	5.18	1.65×10^{-6}	1.04
373	2.36×10^{-3}	3.29	3.09×10^{-7}	0.990
473	6.23×10^{-5}	1.93	1.31×10^{-8}	0.855
573	2.74×10^{-7}	1.21	4.89×10^{-10}	0.752

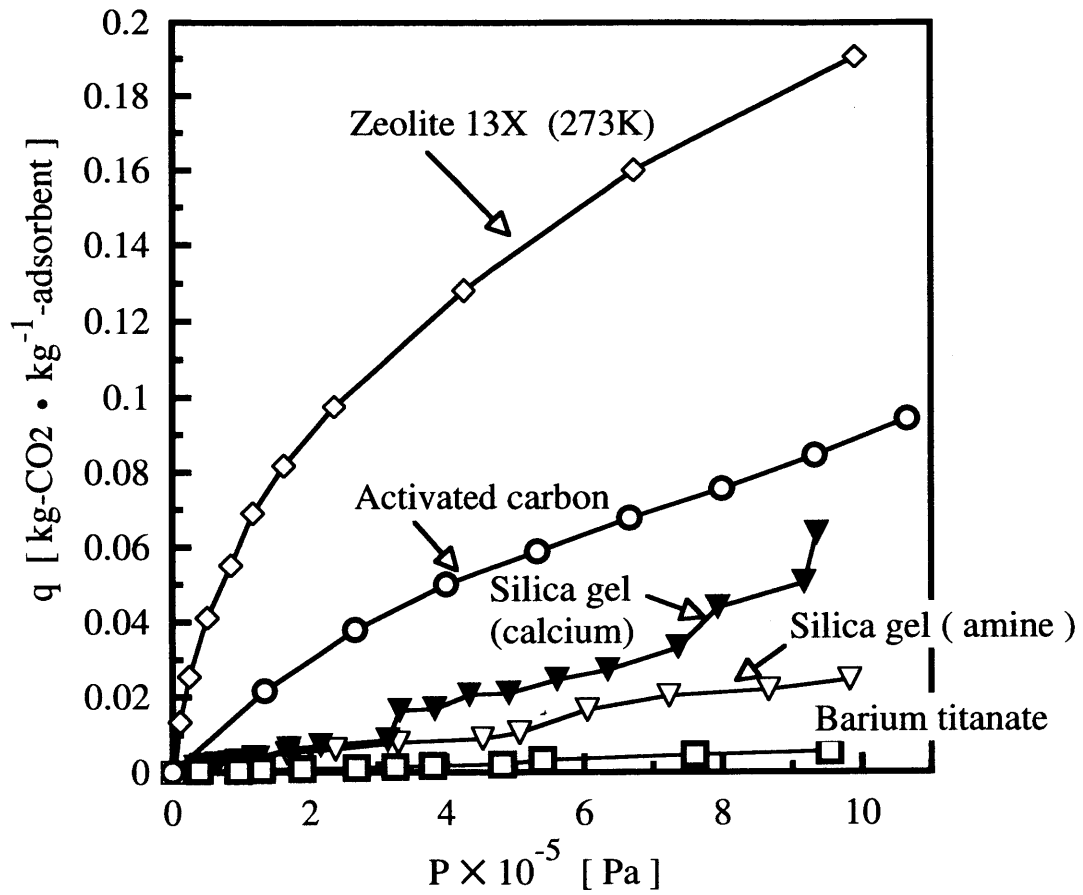


Fig.1-1 Adsorption equilibria of CO₂ on various adsorbents at 298K

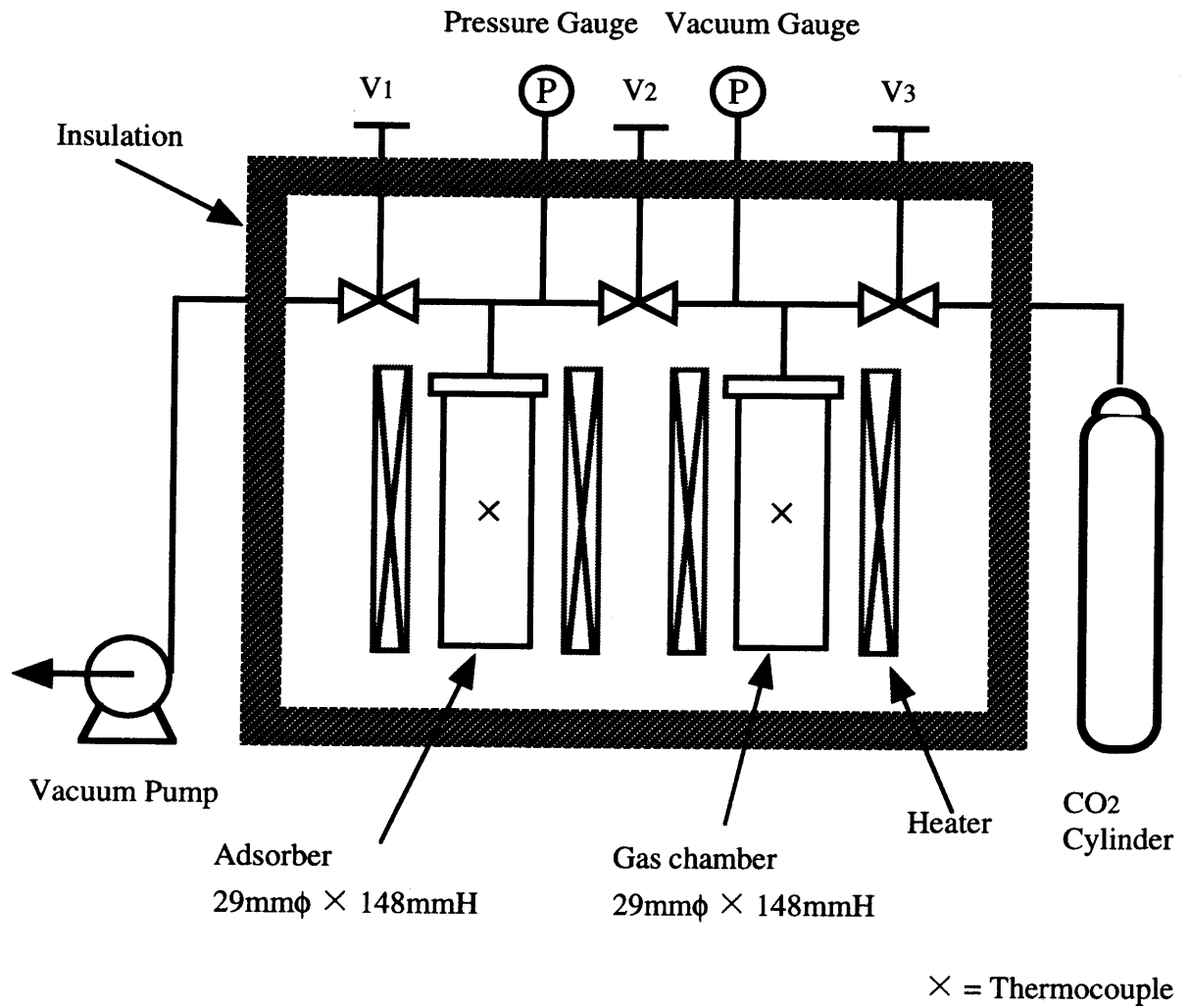


Fig.1-2 Schematic diagram of adsorption experimental apparatus

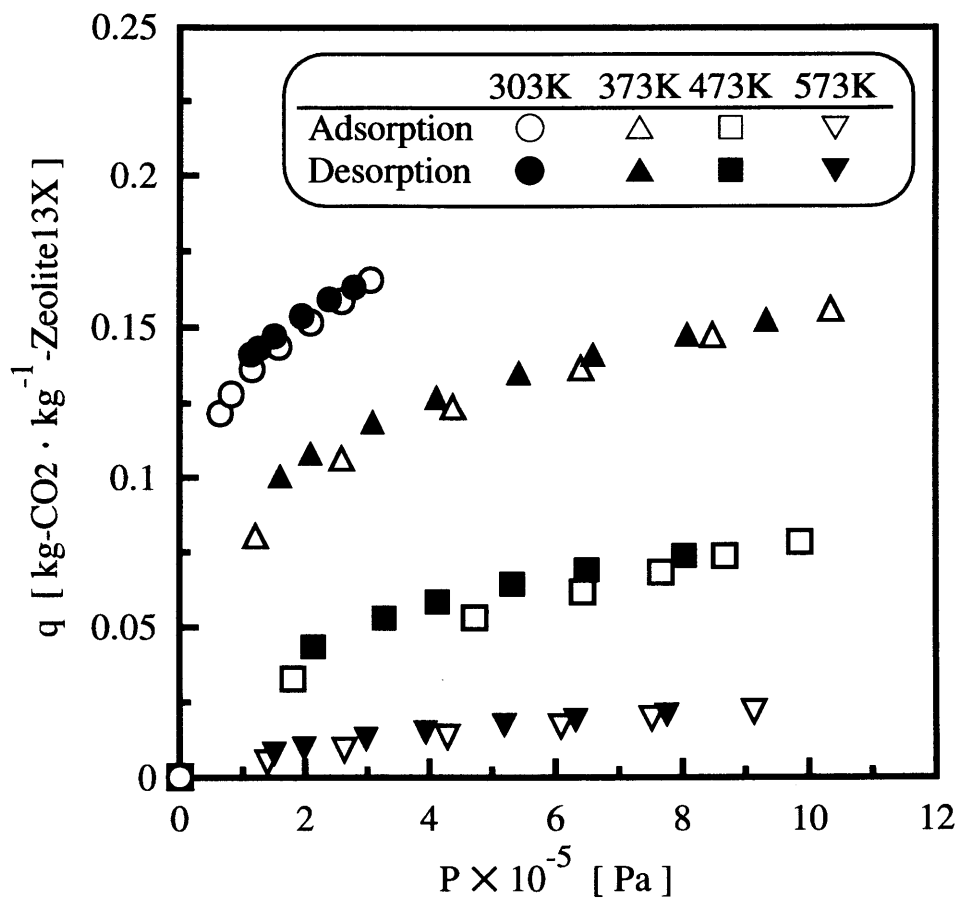


Fig.1-3 Adsorption and desorption equilibria of CO₂ on zeolite 13X in 303K - 573K

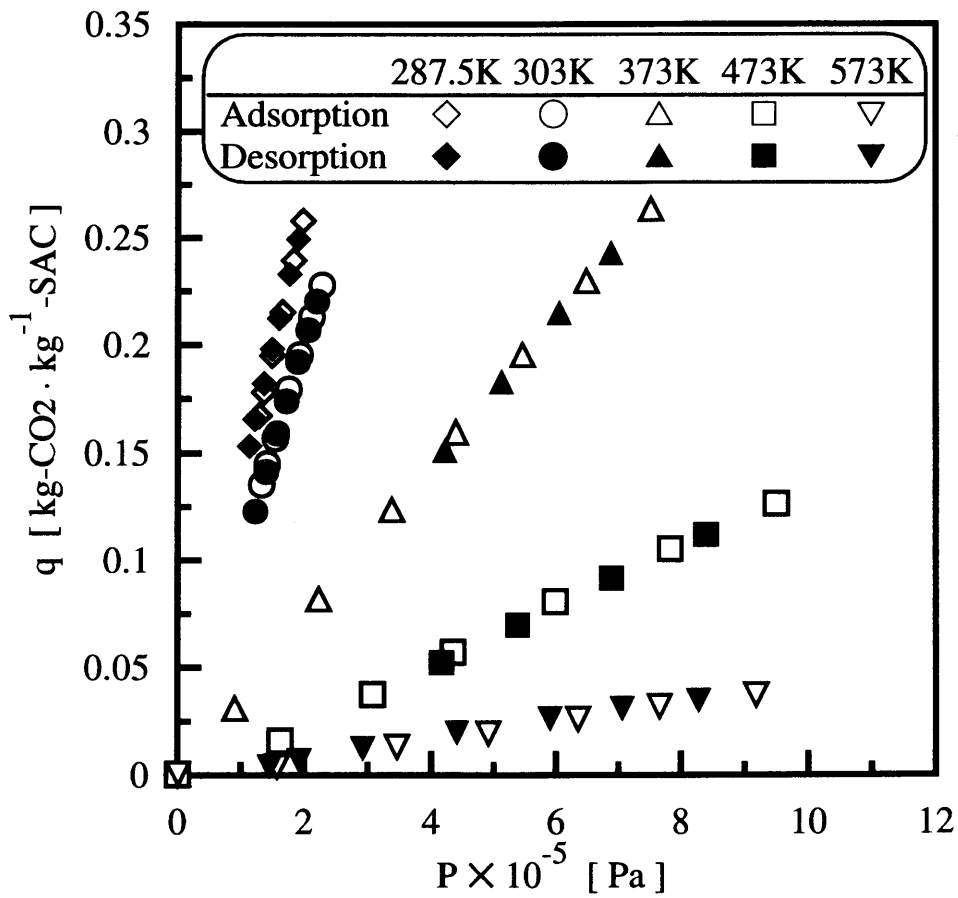


Fig.1-4 Adsorption and desorption Equilibria of CO₂ on super activated carbon in 287.5K - 573K

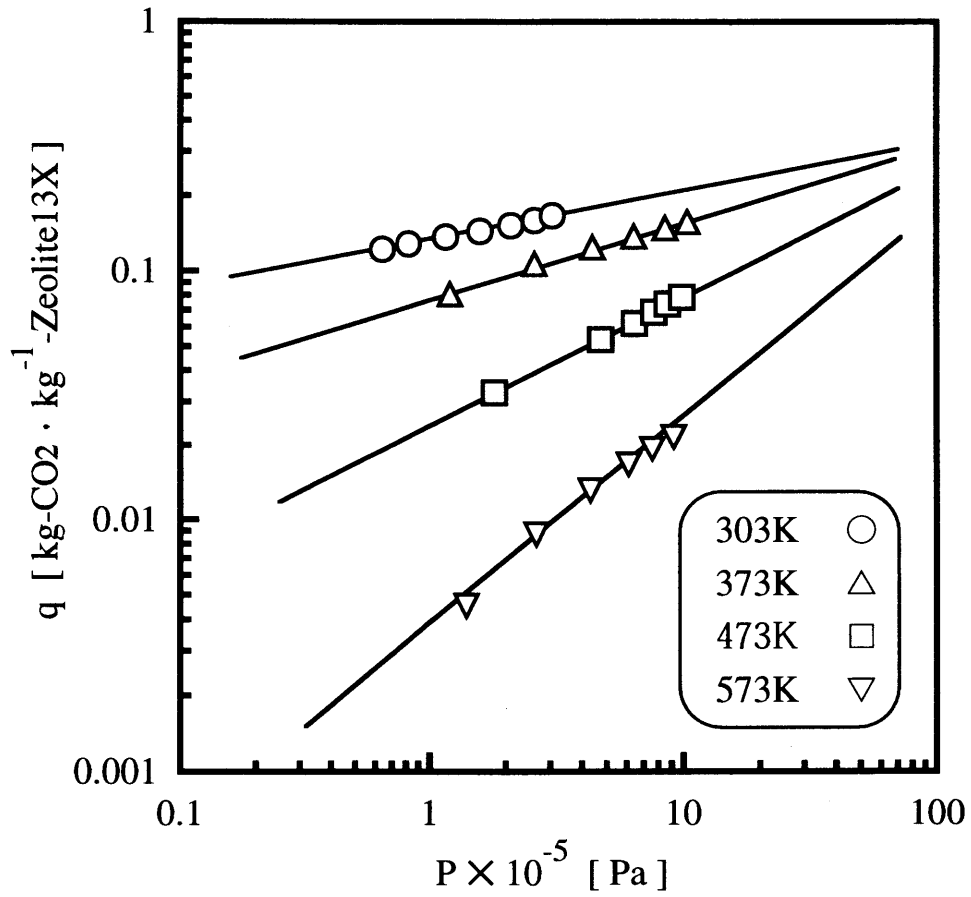


Fig.1-5 Freundlich equilibria of CO₂ on zeolite 13X

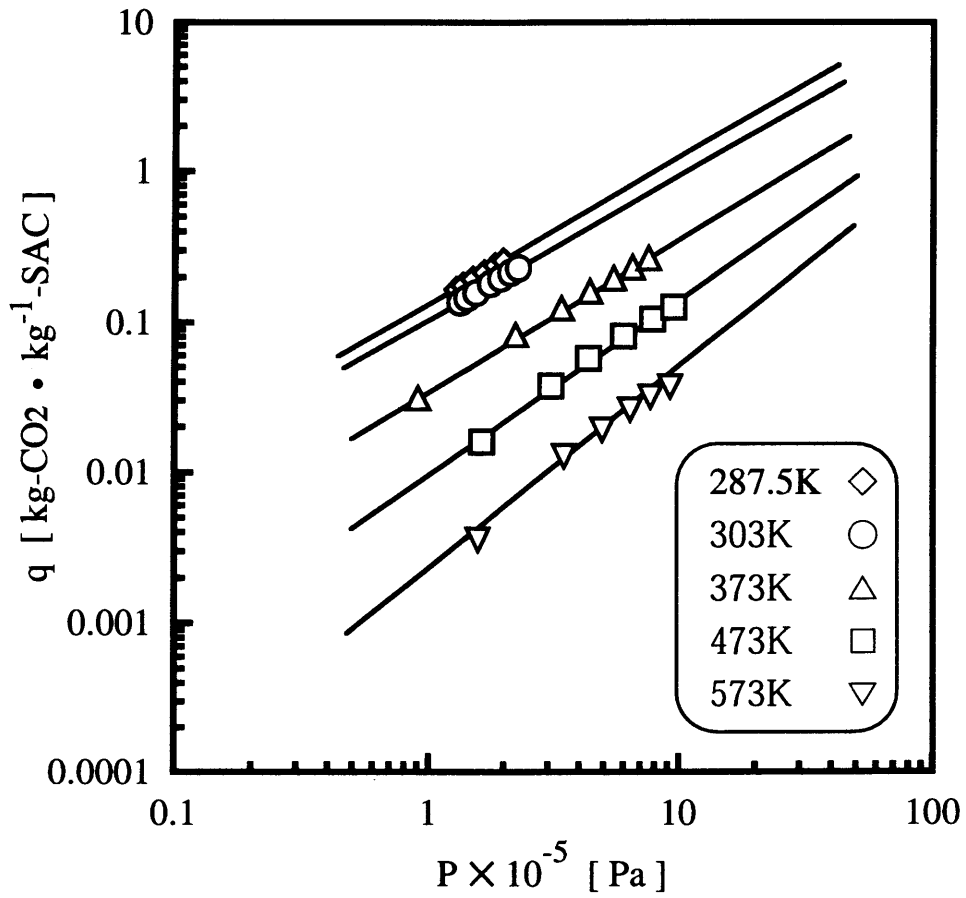


Fig. 1-6 Freundlich equilibria of CO₂ on Super activated carbon

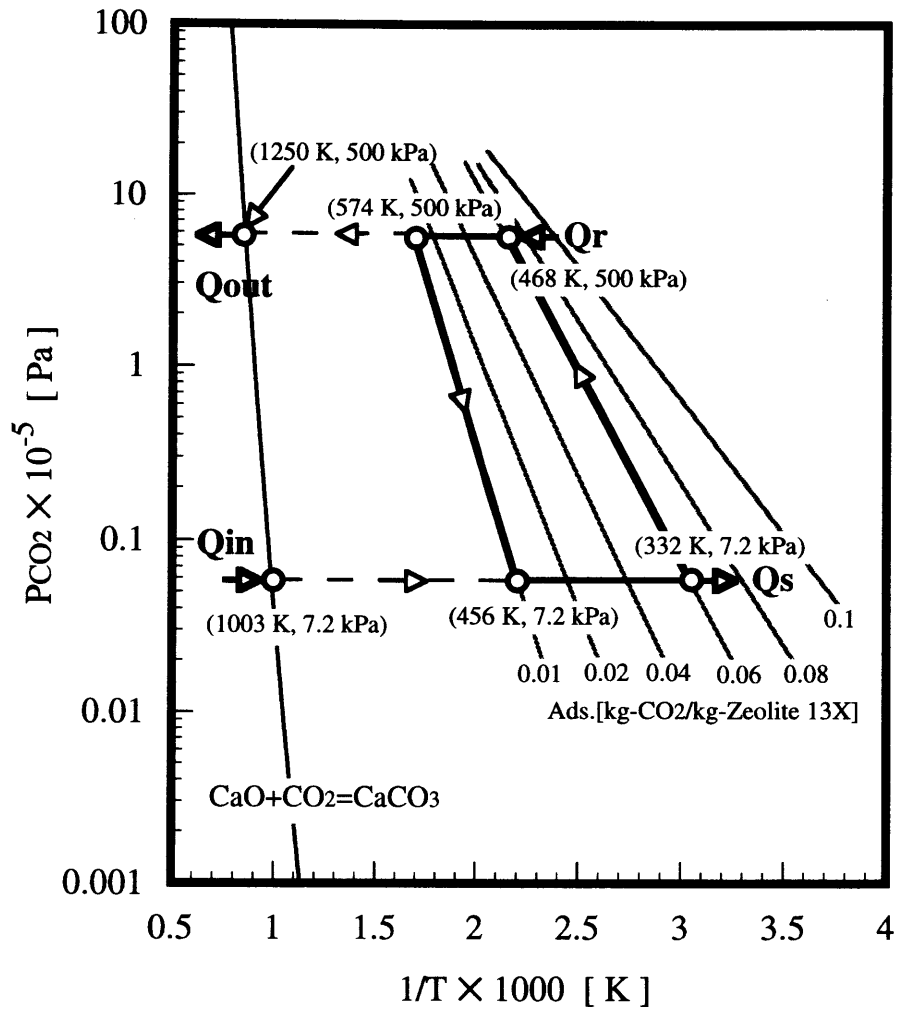


Fig.1-7 Schematic P-T operation diagram of CaO/CO₂/Zeolite13X energy storage system

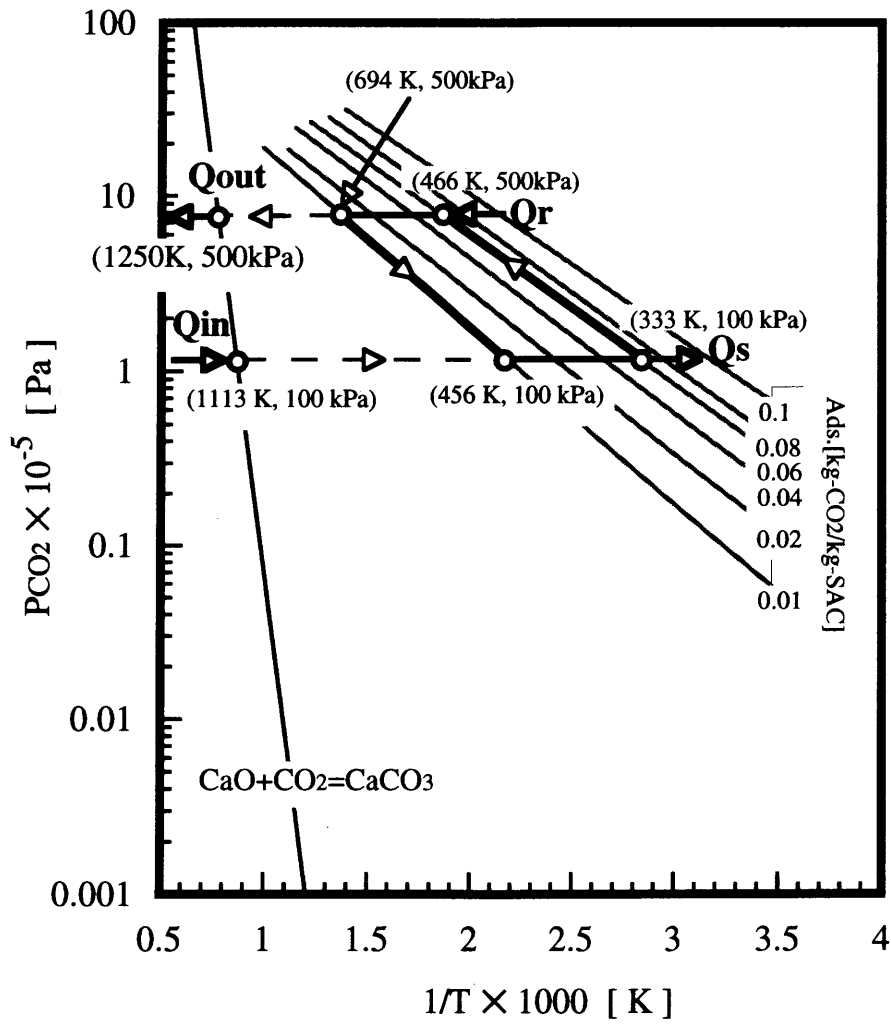


Fig.1-8 Schematic P-T operation diagram of CaO/CO₂/SAC energy storage system

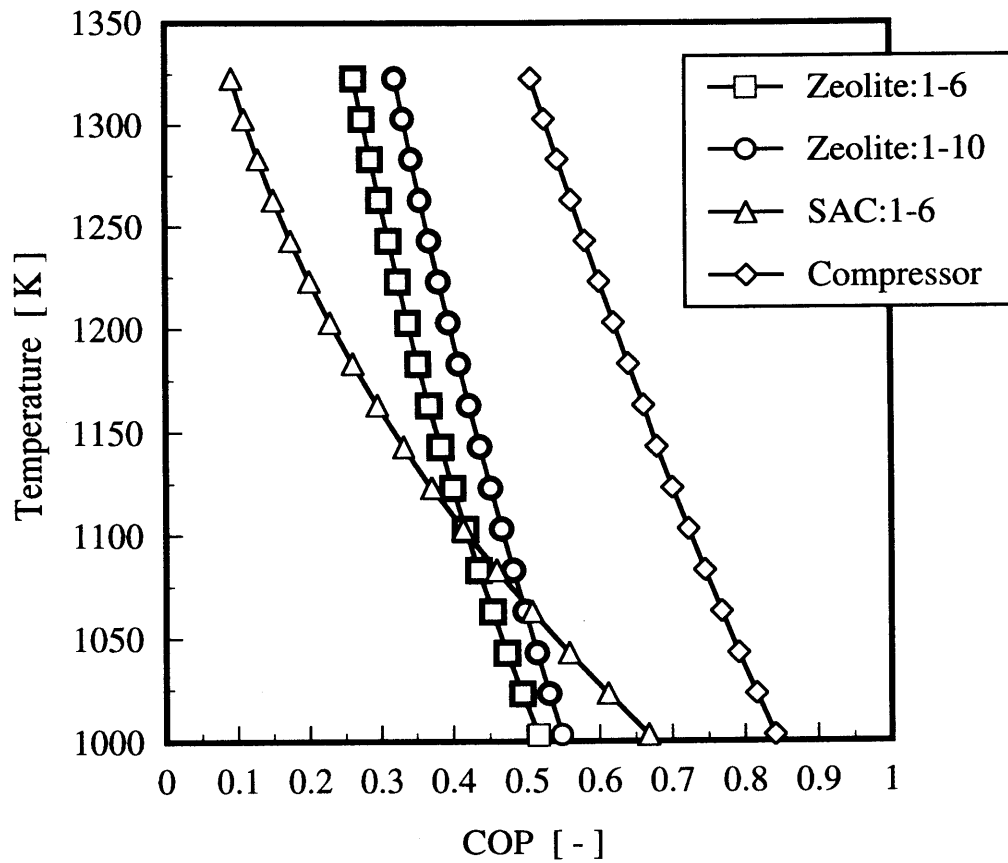


Fig.1-9 COP of CaO/CO₂ energy storage system using Zeolite13X, SAC, and compressor for CO₂ gas storage

2章 高温・加圧下におけるゼオライト/CO₂系の 吸着速度特性の解明

はじめに

CO₂吸着貯蔵システムでは吸着容量、吸着熱などの平衡論的データにより作動域あるいは装置容量などが支配されるが、それと同時に吸・脱着速度が蓄・放熱速度を支配することから平衡論、速度論両視点に立った評価が必要であると考えられる。

前章では平衡論的観点から、種々の吸着材についての常圧下における吸着特性を明らかにする一方、ゼオライト13Xならびにスーパー活性炭を選定、高温・加圧下でのCO₂吸着実験を行い、その吸着平衡特性を明らかにした。さらに測定結果に基づく適用性の検討を行い、両吸着材が候補の一つとなり得ることを指摘した¹⁾。しかし、前章で述べたようにケミカルヒートポンプ組み込みに際してはその作動特性・領域の優位性から、ゼオライト13Xの適用がより有効であると考えられる。

前章を踏まえ本章では、特にこのゼオライト吸着系に注目、吸着系CO₂貯蔵システムの稼働性評価のもう一つの指標となる吸着速度特性を明らかにすることを目的として、本系の高温・加圧条件下における吸着速度の測定を可能とする実験法を提案し、その測定を行い吸着速度特性評価を行った。また、一部、本吸着条件下における繰り返し使用の耐久性能についても実験的検討を行った。

1. 実験

1.1 試料

粒子径1~2mmの粒状成形されたゼオライト13X (FUJI-DAVISON CHEMICAL社製) を試料として使用した。Table 2-1にその物性値を示す。

Table 2-1 Physical properties of Zeolite 13X

Particle diameter d_p [10^3 m]	1.68~2.38
Surface area SA [10^3 m ² · kg ⁻¹]	420
Pore volume V_p [10^3 m ³ · kg ⁻¹]	0.2
Ave. pore diameter d [10^{10} m]	10

1.2 吸着速度測定装置

吸着速度の測定は容量法によって行うが、本系の吸着速度は極めて大きいことが予測されるので、本研究では吸着の進行に伴う急激な圧力変化の精密測定が可能な吸着速度測定装置を試作した。

装置概略図をFig.2-1に示す。本装置は内径55mm、高さ110mmのステンレス製吸着器、CO₂シリンダー、真空ポンプより構成され、各部がバルブを介して接続されている。吸着器の有効容積は117.12cm³である。

このステンレス製吸着器の詳細をFig.2-2 (a) に示す。吸着器には後述する試料真空封入ガラス容器を入れることができ、このガラス容器を割砕するためのステンレス製のバーが設置されている。バーの固定部には加熱時におけるシール用リングの保護のため、冷却水が流通され常温程度に保持される。なお、吸着器外部および配管部には加熱用の電熱線が巻かれ、各所に設置されたK熱電対により温度を感知し、PID制御により系温度を調節する。また、実験系全体は保温のため厚さ100mmの石膏板で覆われている。

1.3 実験方法

ゼオライト13Xを1g程度精秤量し、ガラス球状部分の径が15mmのフラスコ内に充填する。これをあらかじめ温度350℃のもとで約6h真空脱気を行った後、フラスコのガラス毛細管部分をバーナーで焼き切ることで球状部に試料を真空封入する。この試料真空封入ガラス容器をFig.2-2 (a) のように吸着器底部に入れ、Fig.2-1の吸着速度測定装置にセットする。次にV₁を閉じV₂を開放して真空ポンプにより約12h測定系内の真空排気を行う。系内の真空 (< 1Torr) が確認

された後、V₂を閉じV₁を開放して吸着器内にCO₂を導入し、所定の温度・圧力に調整する。その後、Fig.2-2 (b) に示すようにバーをゆっくり押し込み、ガラス容器を破碎することにより吸着を開始させる。吸着開始後の圧力変化はコンピュータに取り込み、この圧力変化からCO₂吸着量を算出した。圧力変化が認められなくなった時点吸着平衡とし導入圧力と平衡圧力の差から平衡吸着量を計算した。ここで吸着器容積に関し、本実験条件範囲内では加熱による吸着器の体積膨張は無視できることから、吸着器容積からバーの押し込み長さに相当する体積および試料体積を減じ、これを真の吸着器容積とした。また、吸着開始直後にガラス容器破碎によるガラス容器体積相当の圧力減少が生ずる。したがって吸着開始後の圧力はこの減少量を差し引いた値とした。

なお、本吸着速度測定実験は吸着温度286K～573K、吸着圧力100kPa～1000kPaの範囲で行った。

2. 結果 および 考察

2.1 吸着平衡

Fig.2-3にゼオライト13Xに対するCO₂の吸着平衡を示す。本装置による平衡吸着量の測定値は前章の結果とほぼ一致することが確認され、本測定法の妥当性が示唆された。

2.2 吸着速度

本実験条件下の吸着速度の測定結果をFigs.2-4～2-7に示す。本図より以下の結果が得られる。1) 吸着温度によらず吸着平衡到達時間 (θ_e) は300s程度である。2) 吸着は2段階で進行する。すなわち開始1s程度の急速な吸着段階、その後の穏やかな推移と続いて起こるやや速度を上昇させての平衡到達段階である。3) この開始1s程度までの速度は温度、圧力の上昇に伴って大きくなる。また、この時の平衡到達率 (q/q_e) は0.5～0.9の範囲になり、温度上昇に伴って大きくなる。4) 穏やかに推移する期間では、いったん吸着量が減少する傾向が観察され、その傾向は高圧域でやや顕著である。

1) の結果は、本吸着系では極めて吸着速度が速いことを示している。2) ~ 4) の結果は、吸着に伴う吸着熱の発生により吸着材粒子の温度上昇が起こり、一時的に平衡吸着量が減少するために生じると考えられる。さらに3) の結果の温度、圧力依存性に関しては、CO₂の拡散がスムーズになるためと考えられる。

2.3 耐久性能

たとえば、ゼオライト/CO₂吸着系を高温ケミカルヒートポンプに蓄熱側反応として組み込む場合²⁾、高温・加圧下において吸・脱着操作が繰り返し行われる。その際の吸着材の劣化はケミカルヒートポンプ稼働上非常に大きな問題となる。そこでゼオライト13Xの吸着性能の耐久性の基礎的検討としてTG（熱重量分析装置 島津製作所製 TGA-50H）を用い、CO₂雰囲気下、高温、常圧条件で連続昇温、降温操作による繰り返し吸・脱着実験を行った。

Fig.2-8に、373Kと873Kの昇温・降温操作を40サイクル行った場合の最高・最低重量の変化を示す。40サイクル後における最高・最低重量いずれも1サイクル目の値とほとんど変化していないことから、ゼオライト13Xの吸着性能の劣化は見られず、ケミカルヒートポンプへの適用性が示唆された。

結 言

CaO/CO₂/吸着材系高温熱駆動型ケミカルヒートポンプの低温側反応への適用が考えられるゼオライト13X/CO₂吸着系の高温・加圧条件下における吸着速度特性の解明を目的とし、本条件下に適用可能な吸着速度測定法を提案し実験的検討を行った結果、以下の結論を得た。

- 1) 提案の吸着速度測定法の妥当性が平衡論的に検証された。
- 2) 本系の吸着速度が極めて速いことが確認された。
- 3) 吸着開始直後に急速な吸着が見られ、その際の吸着速度が吸着温度・圧力の増大に伴い大きくなることが明らかになった。
- 4) 吸着初期に吸着熱の発生による吸着量の減少が起こることが確認された。
- 5) 繰り返し吸・脱着による吸着能の劣化は見受けられなかった。

Nomenclature

d	=	average pore diameter	[m]
dp	=	particle diameter	[m]
P	=	CO ₂ pressure	[Pa]
q	=	amount of adsorbed	[kg · kg ⁻¹]
SA	=	surface area	[m ² · kg ⁻¹]
T	=	temperature	[K]
Vp	=	pore volume	[m ³ · kg ⁻¹]
W	=	weight	[kg]
θ	=	time	[s]

< Subscripts >

e	=	equilibrium
---	---	-------------

Literature cited

- 1) Shibata, T., Kyaw Kyaw, F. Watanabe, H. Matsuda and M. Hasatani; Study of CO₂ Adsorptivity of Adsorbents under High Temperature and Pressure for Inorganic Oxide-CO₂ Chemical Heat Pump, J. Chem. Eng. Japan, 29, 830-835, 1996
- 2) Kyaw Kyaw, H. Matsuda, and M. Hasatani; Applicability of Carbonation/Decarbonation Reactions to High-Temperature Thermal Energy Storage and Temperature Upgrading, J. Chem. Eng. Japan, 29, 119-125, 1996

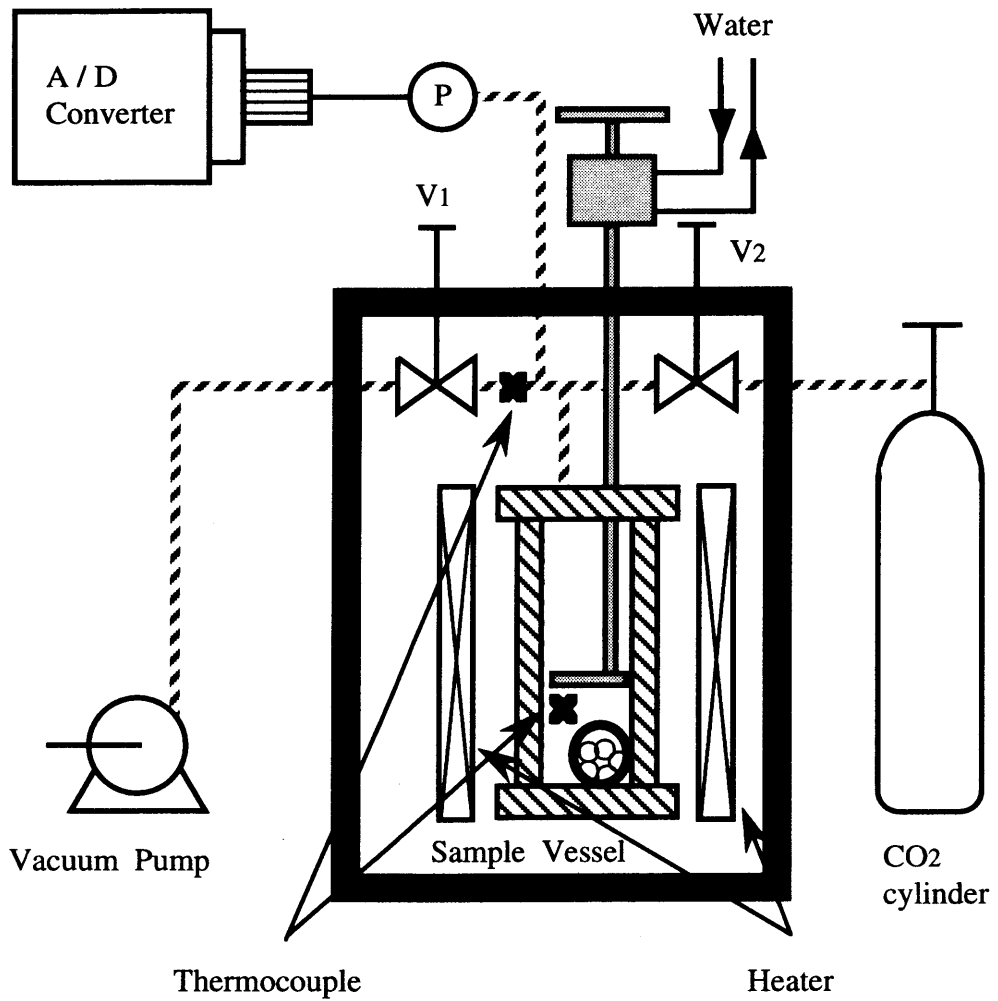


Fig.2-1 Schematic diagram of the experimental apparatus

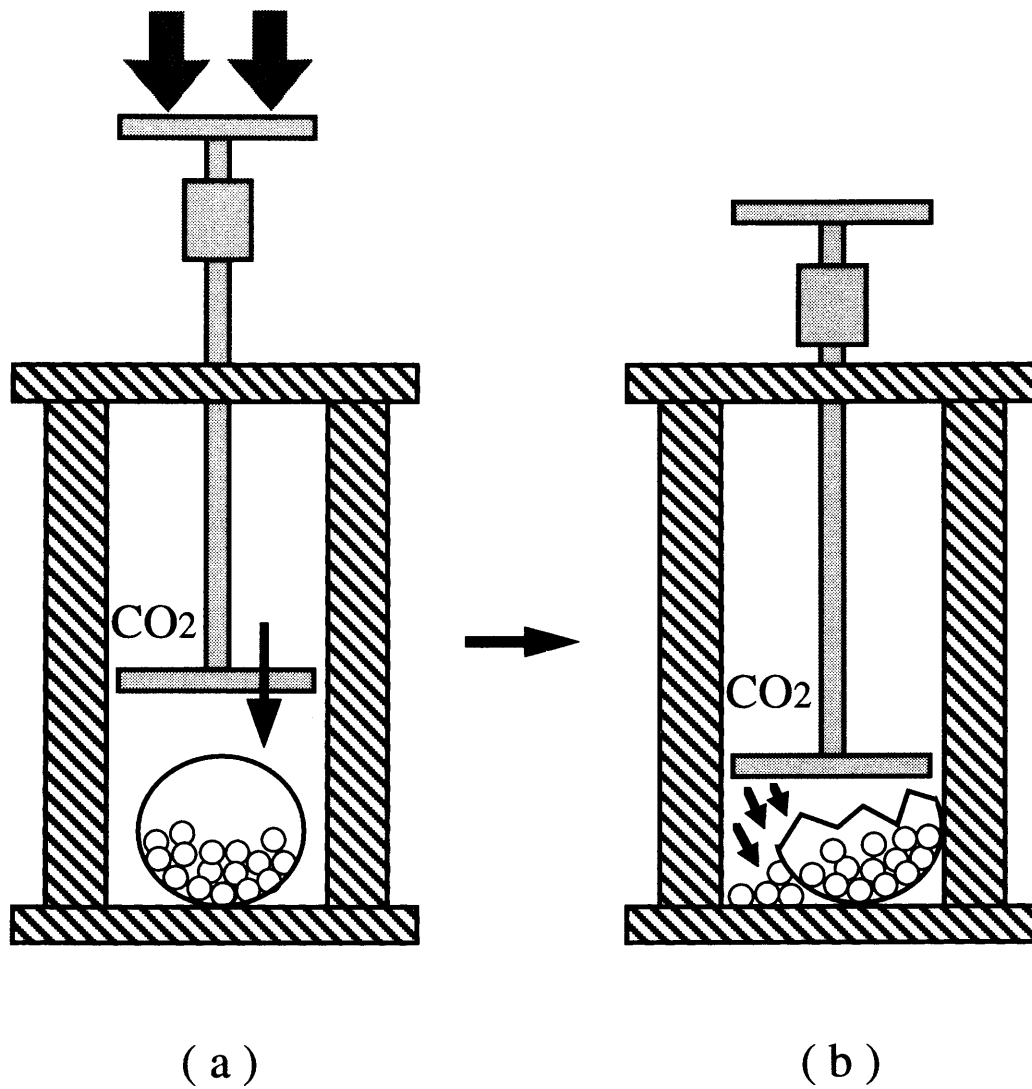


Fig.2 -2 Schematic diagram of the Zeolite 13X capsule
(a) is at the initial state
(b) is during the adsorption

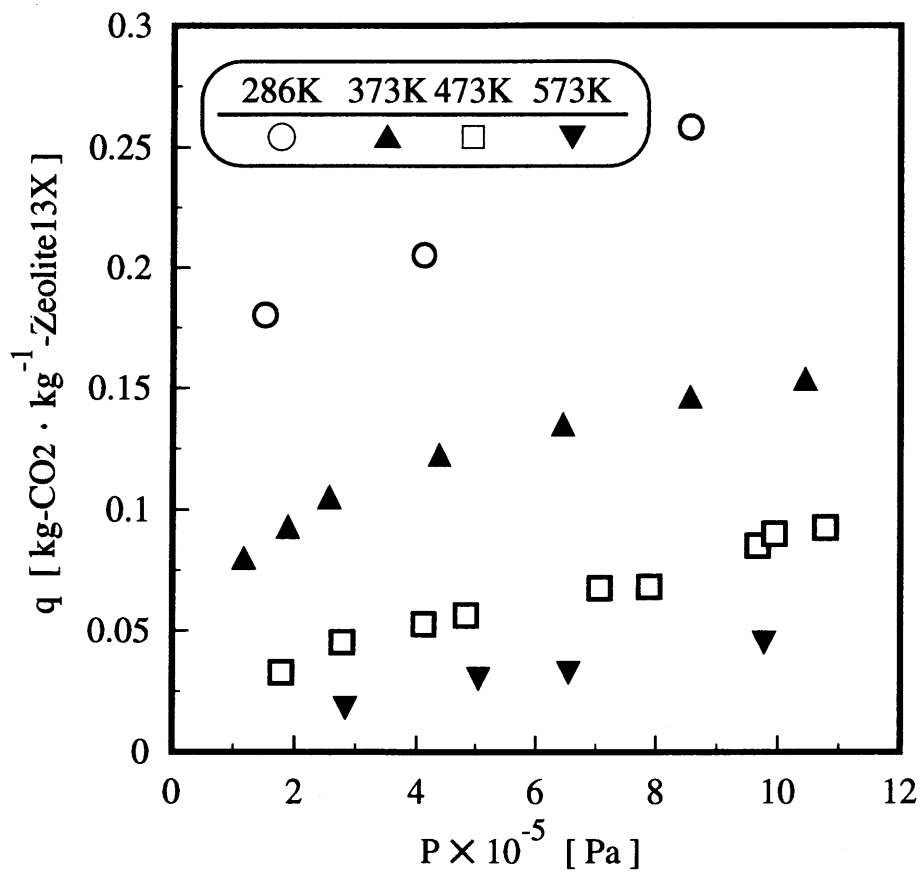


Fig.2-3 Adsorption equilibria of CO₂ on zeolite 13X in 286K - 573K

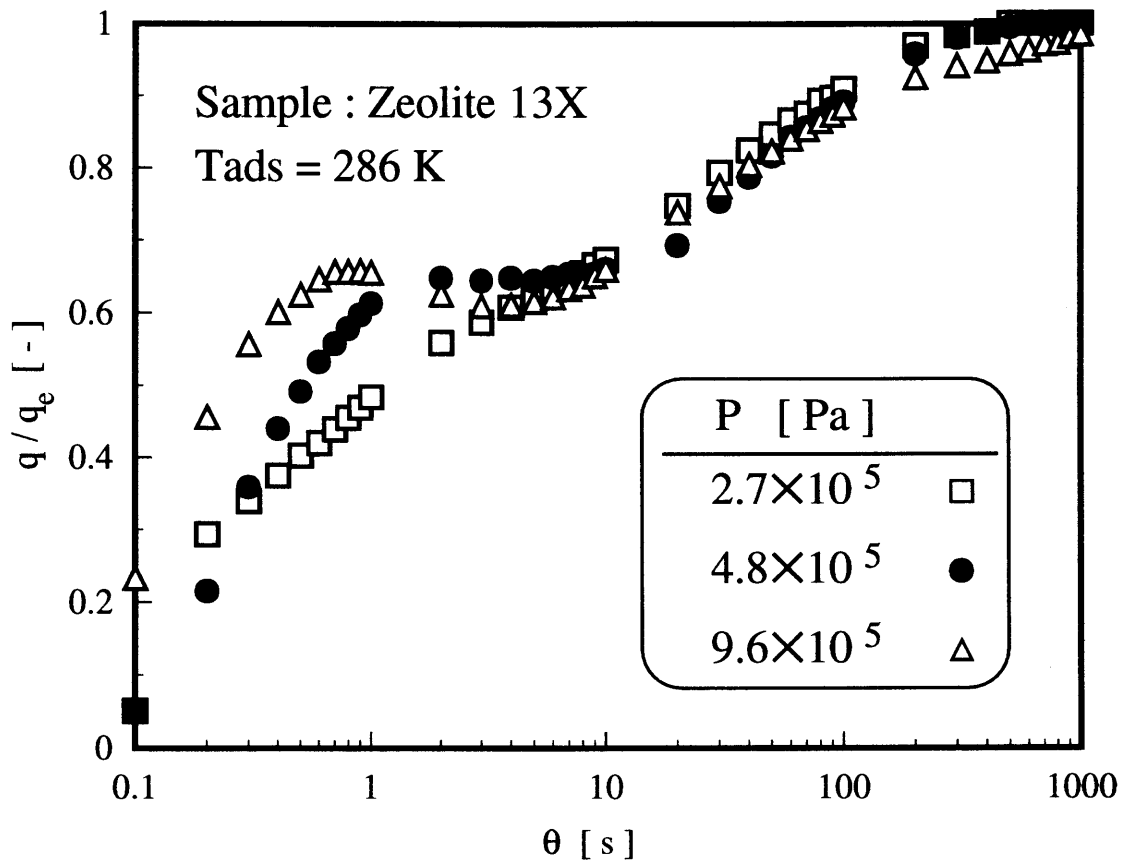


Fig.2-4 Characteristic adsorption curve at 286K under various CO₂ pressures

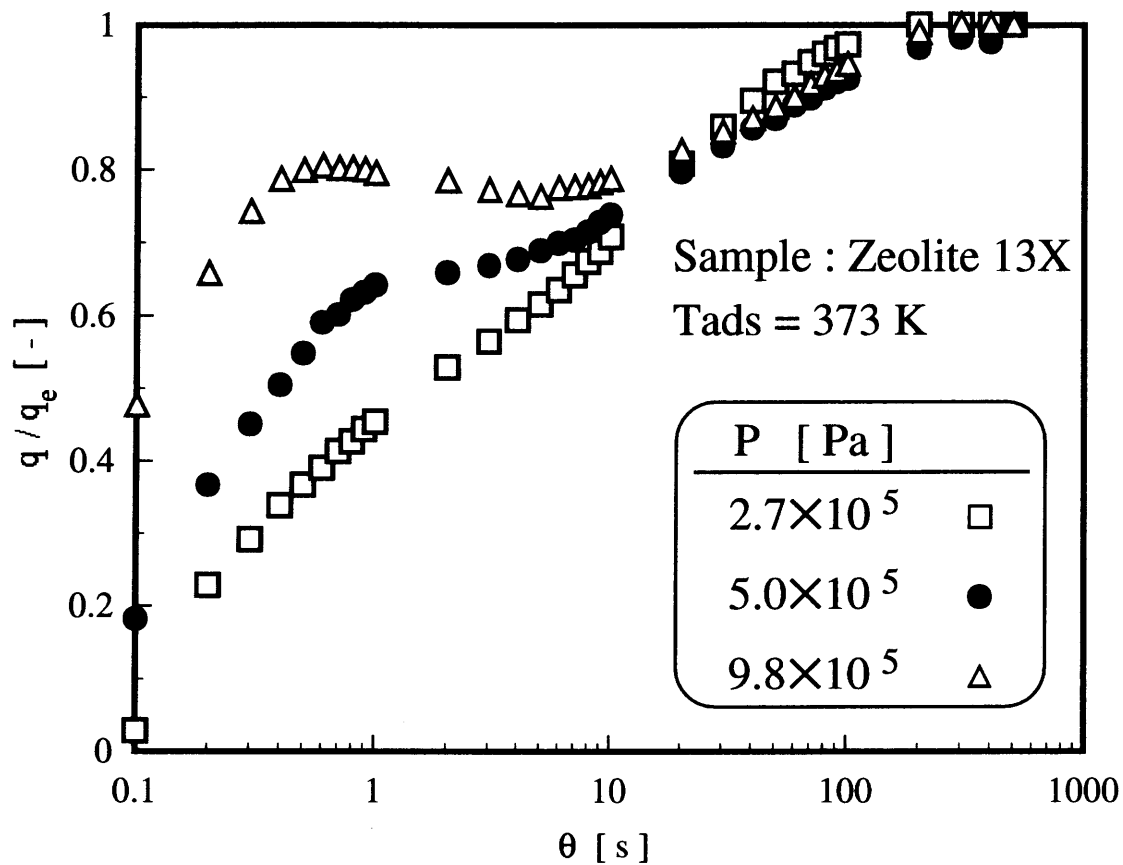


Fig.2-5 Characteristic adsorption curve at 373K under various CO₂ pressures

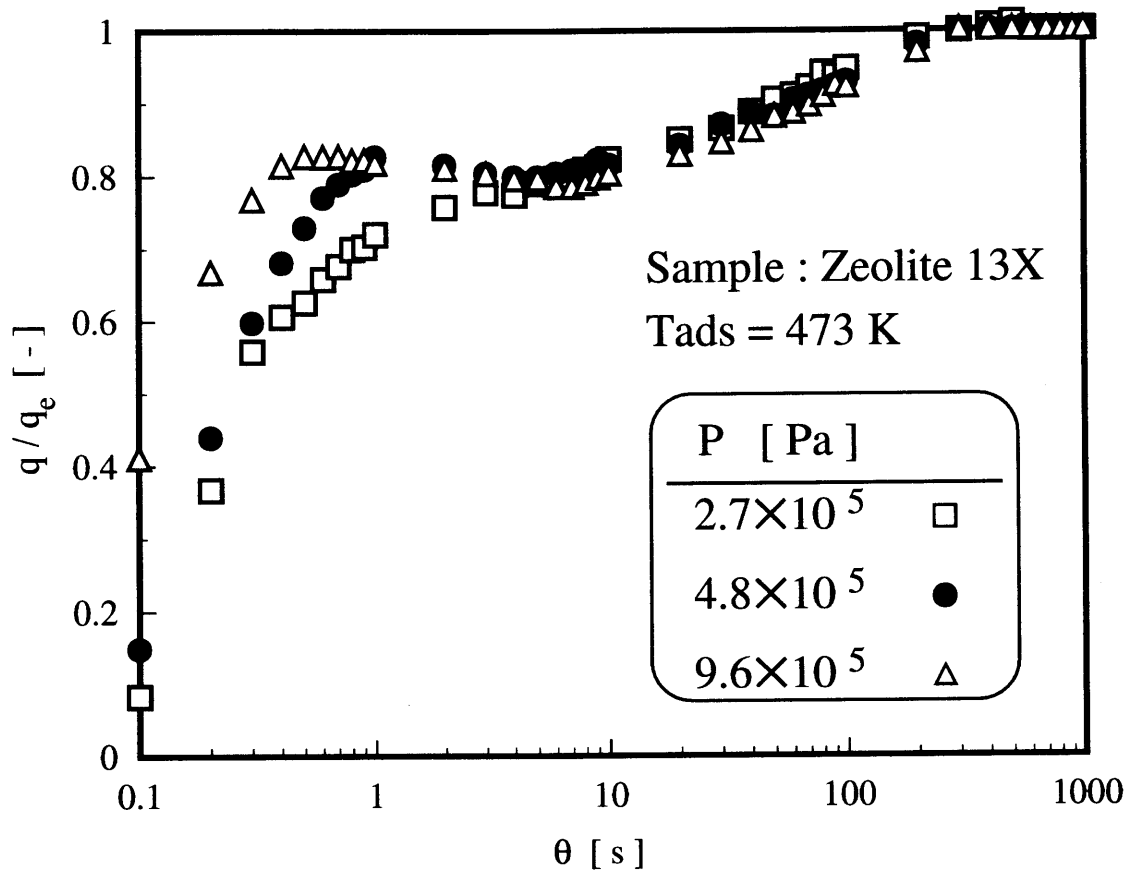


Fig.2-6 Characteristic adsorption curve at 473K under various CO₂ pressures

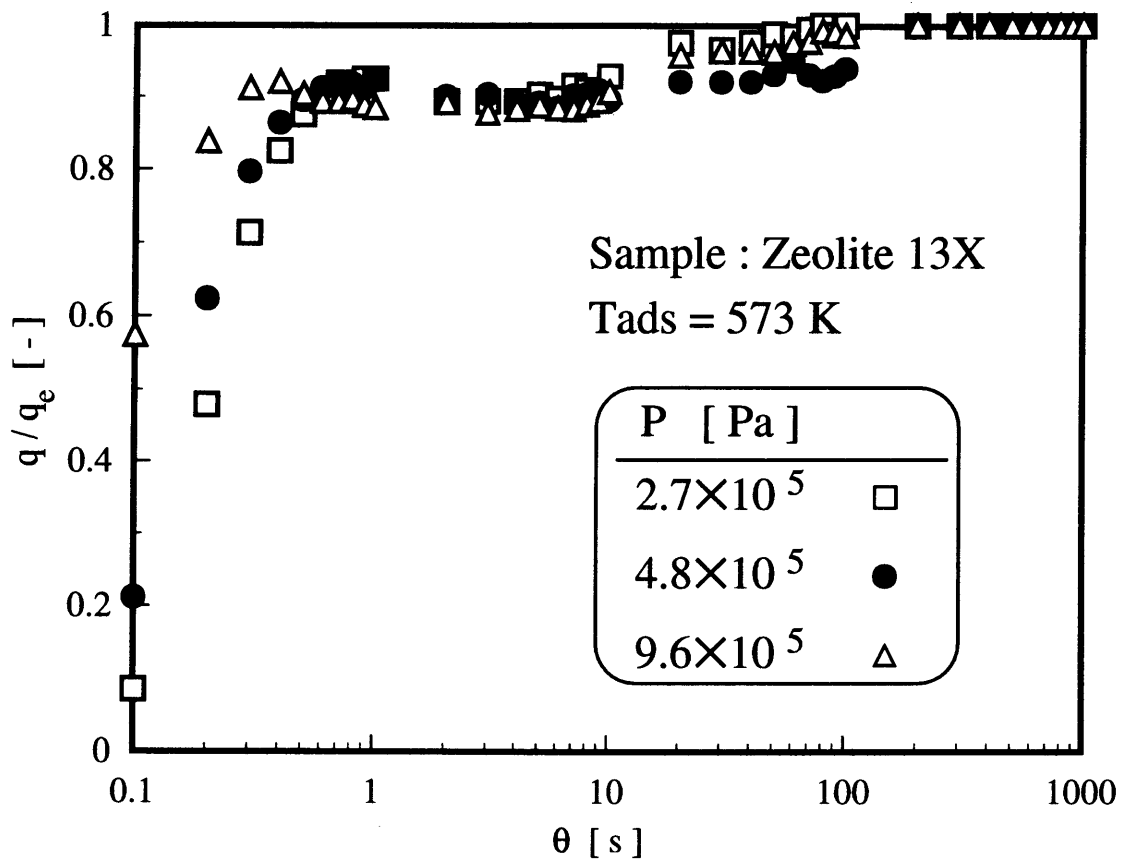


Fig.2-7 Characteristic adsorption curve at 573K under various CO₂ pressures

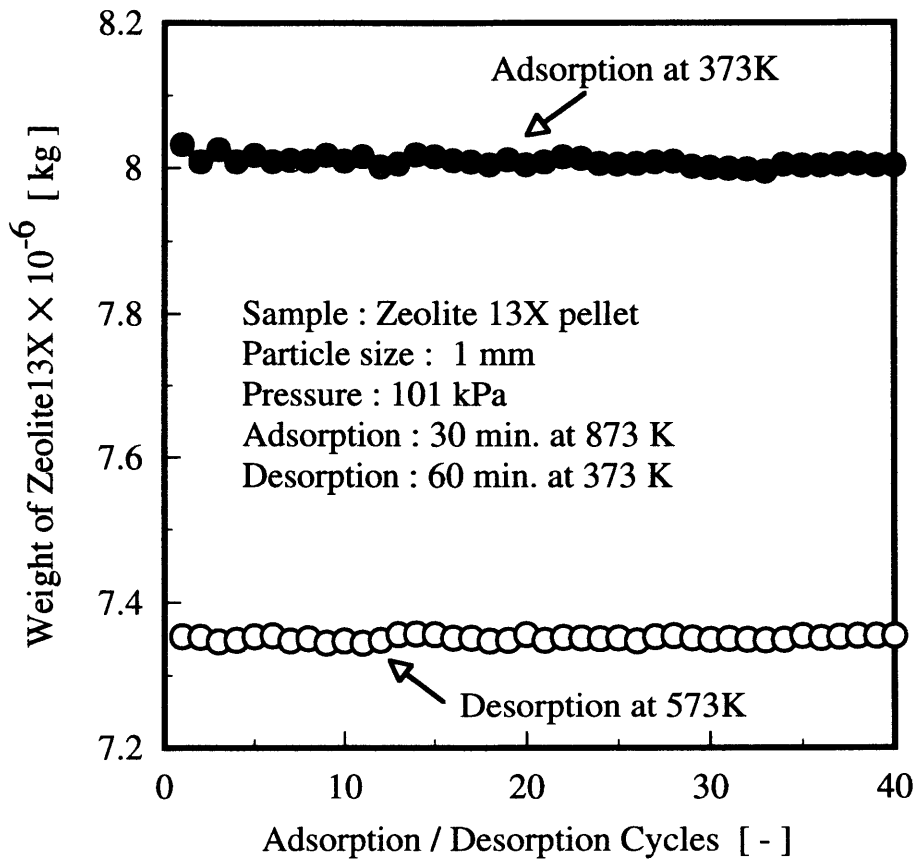


Fig.2-8 The durability of Zeolite 13X for adsorption/desorption cycles

3章 熱重量分析装置による常圧下における炭酸化・脱炭酸化反応に関する研究

はじめに

1、2章を通して、CaO/CO₂/吸着材系ケミカルヒートポンプにおけるCO₂貯蔵法としての適用が考えられるゼオライト13Xなど固体吸着材に対するCO₂の吸・脱着現象の平衡論・速度論的検討を行った。

本章では提案したケミカルヒートポンプの高温側反応となる無機酸化物/炭酸塩反応の高温における反応挙動および熱発生特性の解明を目的として、カルシウム系を中心に、熱重量分析装置による常圧下での炭酸化反応および脱炭酸化反応に関する速度論的検討ならびに断熱充填層型反応器を用いた昇温能力の確認を行った¹⁾。

1. 実験

1.1 試料

本研究では試料としてカルサイト（日本、広島産）、ドロマイト（日本、栃木産）、マグネサイト（中国産）を用いた。粒子径は5 μ m、74 μ m、0.7mmの3種類である。試料の化学組成をTable 3-1に示す。

Table 3-1 Composition [%] of the carbonate materials that are used in the experiment

	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ (Al ₂ O ₃)	Ig. Loss
Calcite	55.74	0	0	0	43.74
Dolomite	34.37	18.2	0.12	0.04 (0.05)	46.78
Magnesite	0.66	46.2	2.51	0.24 (0.06)	49.82

1.2 炭酸化・脱炭酸化反応速度解析装置

本実験では熱重量分析装置（島津製作所 TGA-50H）を用いた。Fig. 3-1に装置の概略図を示す。本装置は0.01mgの測定精度を持つ天秤と1773Kまで加熱可能

な加熱管により構成され、フローメーターにより流量調整された反応ガスが加熱管上部より供給される。なお、温度測定はサンプルパンの下に設置された熱電対 (Pt-Pt/Rh 10%) により行う。

1.3 炭酸化・脱炭酸化実験方法および反応率計算

炭酸化実験では試料約10mgを窒素雰囲気下、昇温速度50Kmin⁻¹で1173Kまで昇温、15分間保持し熱分解ならびに焼成を行った。その後30Kmin⁻¹の速度で冷却を行い、反応設定温度にて流通ガスをCO₂に切り替え炭酸化反応を開始した。

一方、脱炭酸化実験においては試料をCO₂雰囲気下、昇温速度50Kmin⁻¹で反応温度まで昇温、そこで流通ガスをN₂に切り替え脱炭酸化反応を行った。

ここで、TGA内におけるガス流量は炭酸化反応、脱炭酸化反応ともにガス境膜拡散抵抗の影響を最小にするために6.6×10⁻³m³hr⁻¹で一定とした。

また、炭酸化反応の反応率Xは次式を用いて算出した。

$$X = \frac{\frac{W_t - W_o}{W_o}}{M_{CO_2} \times \frac{Y_{CaO}}{M_{CaO}} + M_{CO_2} \times \frac{Y_{MgO}}{M_{MgO}} + \frac{Y_{CaO} + Y_{MgO} + Y_{Impurities}}{M_{CO_2}}} \quad (3-1)$$

1.4 充填層実験用試料調整

粒径0.7mmのカルサイトをマッフル炉中で3時間、1123Kにて焼成した。マッフル炉を773Kに冷却した後、焼成した試料を取り出しデシケーター中で室温に冷却した。

1.5 充填層反応装置

Fig. 3-2に充填層型反応器の概略を示す。反応器はステンレス製耐圧容器 (50mmφ×230mmH) であり上部には圧力計が、反応器内には温度計測用の熱電対 (中心軸上、反応器の底から20、55、90mm) がそれぞれ取り付けられている。反応器は温度制御が可能な熔融塩浴中にセットされ、実験期間中一定温度に

調整される。

1.6 充填層反応実験方法

焼成した試料を層高約150mmで反応器に充填した後、真空ポンプにより排気を行うと共に熔融塩浴、反応器温度を773Kに調整した。その後、CO₂ガスを所定圧力にて反応器に導入、炭酸化反応を行い充填層内温度変化を計測した。

2. 結果 および 考察

2.1 CaOの炭酸化反応における温度の影響

上記3種類の粒子を焼成して得られた試料の反応温度523-1173K、CO₂分圧101kPa（純CO₂）における炭酸化反応の結果をFigs. 3-3、4に示す。なお、粒径はいずれも5 μ mである。

本図より、いずれの試料においても炭酸化反応は2段階で進行している。すなわち反応初期の迅速な反応と時間経過に伴い反応速度が低下する反応である。第1段階から第2段階への移行は炭酸化反応の初期段階で試料の表面近傍にCaCO₃層が生成し、この層がCO₂の試料粒子への拡散を阻害するために起こると考えられる。

次に各試料に特徴的な点を以下に示す。

(a) 焼成カルサイト

焼成カルサイトの炭酸化反応は反応温度の影響を強く受け、1073Kにおける1時間後の反応率は約90%であるが、873Kでは70%、673Kではわずか35%である。反応温度の上昇に伴い反応速度、反応率はともに増加するが、1123Kでは反応率の低下が見受けられ、さらに本図では示していないが1173Kではほとんど0反応率がとなることが確認された。これは101kPaにおけるCaCO₃の熱分解温度が1111Kであることから、炭酸化反応ではなく熱分解反応が進行するためであると考えられる。

(b) 焼成マグネサイト

Fig.3-4に示したように反応率は523Kで最大値をとり約14%となるが、573Kで

は3%に低下し673Kでは反応は認められなかった。また、試料準備のためにマグネサイトの焼成を行うが、平衡解離温度である623Kよりはるかに高い673-823Kにおいても、マグネサイトの熱分解速度は小さく、15分以内に熱分解を完了するためには923Kを越える温度が必要であることが明らかになった²⁾³⁾。以上の結果からマグネサイトは炭酸化・脱炭酸化反応いずれに対しても反応活性がきわめて低いことが示唆された。

(c) 焼成ドロマイト

Fig.3-4において、873-1073Kでは反応開始直後、ほとんど瞬間的に反応率55%に到達、その後反応速度はほとんど0となっている。しかし、実験範囲において炭酸化1時間後の反応率は温度によらず約56%となっている。

Brittonらによると⁴⁾、ドロマイトはカルサイトやマグネサイトとは異なった性質の結晶格子を持った特殊な物質であり、熱分解によりCaOとMgOの個々の微結晶に分解する(Ca, Mg)O₂固溶体を生じる。上述したようにマグネサイトの熱分解から得られたMgOは673K以上ではCO₂と反応しないことから、焼成ドロマイトの773-1073Kにおける炭酸化の際もMgOのような残存化学物質のCO₂に対する反応性は乏しく、CaO結晶のみがCO₂と反応するため、反応率がほぼ一定値となると考えられる。

2.2 CaOの炭酸化反応における圧力の影響

炭酸化反応の圧力依存性の一例として、焼成カルサイトの温度673-1173K、CO₂分圧20~101kPaにおける結果をFig. 3-5に示す。本図より、反応速度、反応率はいずれの温度においてもCO₂分圧に依存しないと考えられる。

この点に関してはDedmanとOwenにより、温度373~878K、圧力1.4~101kPa (10~760mmHg)において、炭酸化反応はCO₂圧力に対し独立であるという同様の知見が報告されている⁵⁾。

また、本図には示していないが1123Kにおける炭酸化に関し、CO₂分圧が60~101kPaでは上記のように反応速度、反応率ともにほぼ一定となっているが、20、40kPaでは反応が見受けられない。この結果からCaO/CO₂反応は平衡圧力より数

kPa程度高い領域から進行することが示唆される。

また、焼成ドロマイトについても焼成カルサイトと同様の現象が確認され、673-1073Kにおいて、反応速度および反応率はいずれも20-101kPaの範囲内ではCO₂圧力に依存しない結果が得られた。

以上の結果より、CaOの炭酸化反応はCO₂圧力が反応平衡圧力より高い場合に起こり、その反応速度はCO₂圧力に依存しないと考えられる。

2.3 反応速度定数の算出

試料粒径が5μm以下であることから、焼成粒子は多孔質、均質球形粒子の酸化物から構成されており、各粒子の反応は外表面から中心に向け進行すると仮定できるとすると、各粒子の反応速度はある時間における反応面表面積に比例すると考えられる。この仮定に基づくとNitschにより提案されたCO₂-Lime反応についての初期反応速度式⁶⁾を用いて反応速度定数を算出することができる。

$$\frac{dX}{dt} = k_x(1-X)^{2/3}(P-P_e)^n \quad (3-2)$$

Fig. 3-6(a)に示すように、773-873Kにおける炭酸化反応についてdX/dtをP-P_eに対してプロットした結果、試料、温度によらずnは約0.1となった。

次に773-923Kの温度範囲の炭酸化反応について、カルサイトとドロマイトの反応速度定数k_xを算出し、アレニウスプロットを行った結果をFig.3-6(b)に示す。本図より、両試料ではその傾きが異なり、カルサイトの方が急になる傾向が見られる。初期反応速度定数は反応率曲線の初期における傾きに相当するものであることからFig.3-3に示したように反応の温度依存性が大きいカルサイトの方が反応速度定数の変化も大きい結果となっている。また、炭酸化反応の活性化エネルギーはカルサイトについて約78kJ/mol、ドロマイトについて35kJ/molであると推算された。

2.4 反応率および反応速度定数に対する粒子径の影響

Figs.3-7(a)、7(b)にCO₂圧力101kPa、773Kでの粒径5 μ m、74 μ m、0.7mmのカルサイトおよびドロマイト粒子の反応率の経時変化を示す。両試料とも初期反応段階は粒径によらず同じであることから、粒径5 μ mから0.7mmのカルサイトとドロマイトの炭酸化の初期反応段階は5 μ mの場合に適用された式により記述しうると考えられる。また、カルサイトの場合は粒子内拡散支配の反応段階において粒径の影響が顕著に表れ、粒径が小さいほど反応率が大きくなる傾向が見受けられる。一方、ドロマイトの最終反応率はカルサイトに比べ粒径による相違が小さくなっているが、これは反応に関与しないMgOの存在によりCO₂の粒子内拡散がきわめてスムーズに行われるためだと考えられる。

2.5 CaCO₃の脱炭酸化反応における温度の影響

反応温度923K~973K、100%窒素雰囲気下において脱炭酸化反応を行った結果をFig.3-8に示す。本図より、973Kでは反応開始後10分程度でほぼ反応が完了するのに対し923Kでは20分後においてもわずか10%の反応率となっており、脱炭酸化反応はかなりの温度依存性を示すことが明らかとなった。また、反応率曲線の形状はS字型を示すことが多く、反応初期に反応速度が小さい助走期間の存在が見受けられる。

一方、Fig.3-9はCO₂分圧の脱炭酸化反応に対する影響を示したものである。本図より、脱炭酸化反応はCO₂分圧に大きな影響を受け、その増加に従い急激に脱炭酸化能が低下する。具体的にはCO₂分圧の増加に伴い反応初期の助走期間が長くなり、さらにその後の反応速度も小さくなる。特に助走期間の長期化はCO₂分圧に対し顕著であり、CO₂分圧65kPa程度では1、2分であるのが、75kPaでは10分も続く。

以上の結果より、CaCO₃の脱炭酸化反応はCaOの炭酸化に比べ温度、圧力依存性共にきわめて大きく、ケミカルヒートポンプ適用の際は精密な制御が必要となると考えられる。

2.6 充填層型反応器による昇温能力の確認

充填層型反応器によりCO₂圧力206、304、608kPaにおいてCaOの炭酸化反応を行った際の充填層内中心部温度 ($r/R = 0$ 、 $z/Z = 1/2$) の経時変化をFig.3-10に示す。本図より、充填層内温度はCO₂圧力によらず、反応開始後瞬時に、CaOとCO₂の迅速な初期反応により生じた熱により773K (初期温度) から約1200K~1300Kに上昇している (Phase1)。その後、ゆっくりとした反応速度で進行するCaO/CO₂反応により、反応層温度は昇温温度のまま約15分間ほぼ一定に保たれる (phase2)。そして反応層温度は熔融塩浴温度の773Kに降下していく (phase-3)。Phase1において、反応生成熱が反応媒体温度を上昇させると考えた場合、標準生成熱と熱容量のデータ³⁾より、1173Kへの昇温では初期反応時に炭酸化反応の反応率は最小35%、また、1273Kへの昇温では約40%の反応率となると推算される。また、phase2においては昇温温度と炭酸化CO₂圧力の間に擬定常状態が存在していることから、phase-2における温度と圧力は擬平衡状態にあると考えられる。そこで、Fig. 3-11に示したようにphase-2の昇温温度と炭酸化CO₂圧力の関係をHaulによるデータ⁷⁾と共にプロットしたところ、極めて良好に一致していることが確認された。

さらに本図を利用し、CaCO₃とCaMg(CO₃)₂を組み合わせたヒートポンプの構成について検討を行ってみる。両試料を同じCO₂圧力で熱分解した場合、CaMg(CO₃)₂の熱分解温度はCaCO₃のそれよりかなり低いことがわかる。そこでCaCO₃をTMの熱源を用いて0.01kPa以下で加熱することにより、CaCO₃は熱分解をしてCO₂を放出する (stateA)。放出されたCO₂はTLに冷却されることにより、MgOと炭酸化反応を行いMgCO₃となり蓄熱状態となる (stateB)。熱需要時にMgCO₃をTMに加熱すると (stateC)、熱分解して2kPaのCO₂が再生する。このCO₂は温度TMでCaOと反応する。この際、反応熱により生成したCaCO₃はTHまで加熱され、高温 (TH>TM) の熱エネルギーが得られる。これまではCaO/CO₂/吸着材系ヒートポンプを中心に検討を行ってきたが、CaO/CO₂/CaMgO₂系も高温熱エネルギー貯蔵、昇温システムとして利用可能であると考えられる。

結 言

ケミカルヒートポンプの高温側反応となる無機酸化物/炭酸塩反応の高温における反応挙動および熱発生特性の解明を目的として、熱重量分析装置による常圧下における炭酸化反応および脱炭酸化反応に関する速度論的検討ならびに断熱充填層型反応器を用いた昇温能力の確認を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

- 1) CaOとCaMgO₂は773-1073KでCO₂と炭酸化反応し、50%以上の反応率を達成する。それに対してMgOは673K以上の温度でほとんど反応性を示さない。これらの炭酸化反応においては、101kPa以下の場合、その反応性はCO₂圧力に依存せず、CO₂圧力が平衡圧力より数kPa高い場合に反応が進行する。
- 2) 初期反応速度定数はNitchによる式で表現され、カルサイトの温度依存性が大きい。また、粒径による初期反応速度への影響はなく、5 μ mと同じ式が適用できる。
- 3) CaCO₃の脱炭酸化反応は反応温度、CO₂分圧に大きく影響され、反応温度が高いほど、また、CO₂分圧が低いほど良好な脱炭酸化能を示す。
- 4) CaOの断熱炭酸化実験により、本反応系の773Kから1200~1300Kへの昇温能力が確認された。また、擬定常状態における昇温温度とCO₂圧力のHaulの平衡線への良好な一致が確認された。

Nomenclature

dp	=	particle diameter	[m]
kx	=	reaction rate constant	[kPa ⁿ · s ⁻¹]
M	=	molecular weight	[kg · mol ⁻¹]
n	=	exponential constant of (P-Pe) term	[-]
P	=	pressure of CO ₂	[Pa]
Pe	=	equilibrium pressure of CO ₂	[Pa]
t	=	time	[s]
T	=	temperature	[K]
Wo	=	weight of calcined sample	[kg]
Wt	=	weight of sample during reaction at any time	[kg]
X	=	conversion	[-]
Y	=	content in the sample	[%]

Literature cited

- 1) Kyaw Kyaw, H. Matsuda, and M. Hasatani; Applicability of Carbonation/Decarbonation Reactions to High-Temperature Thermal Energy Storage and Temperature Upgrading, J. Chem. Eng. Japan, 29, 119-125, 1996
- 2) Britton, H. T. S., S. J. Gregg and G. W. Winsor; " The calcination of Dolomite; Part1 - The kinetics of the Thermal Decomposition of Calcite and of Magnesite, " Trans Faraday Society, 48, 63-69, 1952
- 3) Perry, R. H. and D. Green; Perrys Chemical Engineers Handbook, 6th ed., Section 3, McGraw-Hill Book Co, 1984
- 4) Britton, H. T. S., S. J. Gregg and G. W. Winsor; " The calcination of Dolomite; Part2 - The Thermal Decomposition of Dolomite, " Trans Faraday Society, 48, 70-75, 1952
- 5) Dedman, A. J. and A. J. Owen; " Calcium Cyanamide Synthesis; Part4. - Thermal Reaction $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$, " Trans Faraday Society, 58, 2027-2035, 1962
- 6) Nitch, Von. W.; " Uber die Druckabhangigkeit der CaCO_3 - Bildung aus dem Oxyd, " Zeitschrift fur Elektrochemie, 66, 703-708. 1962
- 7) Haul, R. A. W. and J. Markus; " Thermal Decomposition of Dolomite; Part 4.-The Reaction $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$, " Trans Faraday Society, 58, 2027-2035, 1962

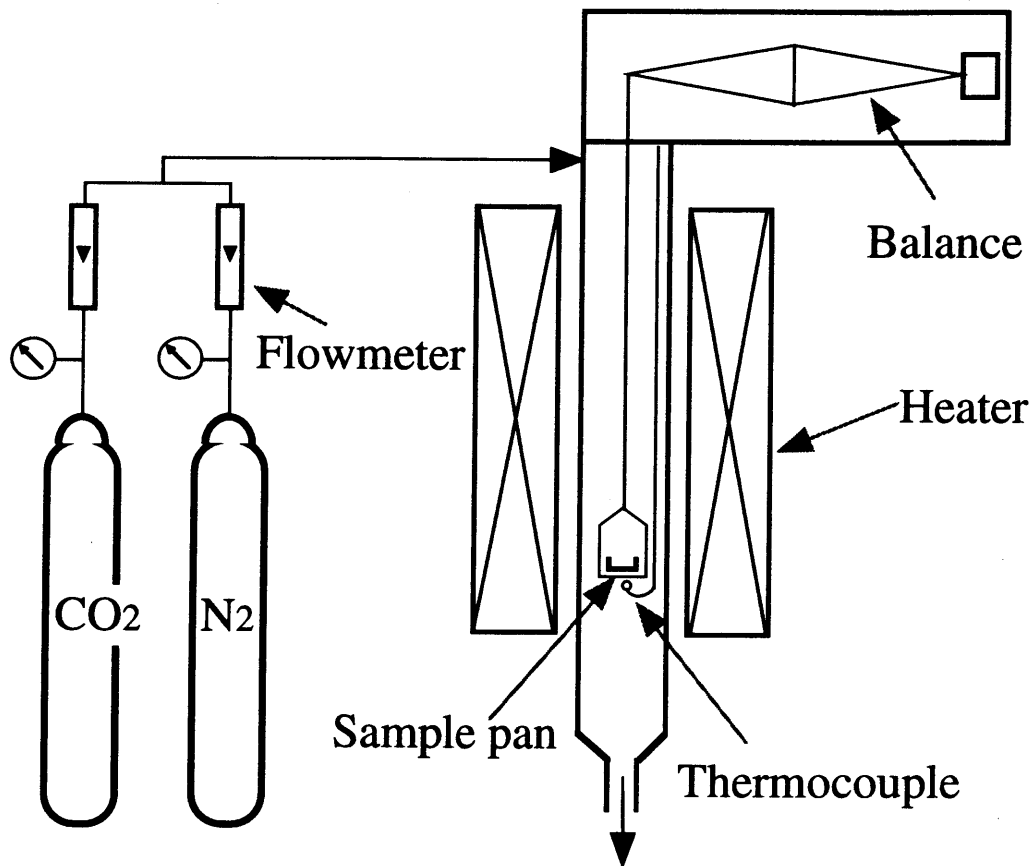


Fig.3-1 Schematic diagram of Experimental Apparatus.

:Shimadzu TGA-50H thermogravimetric analyzer.

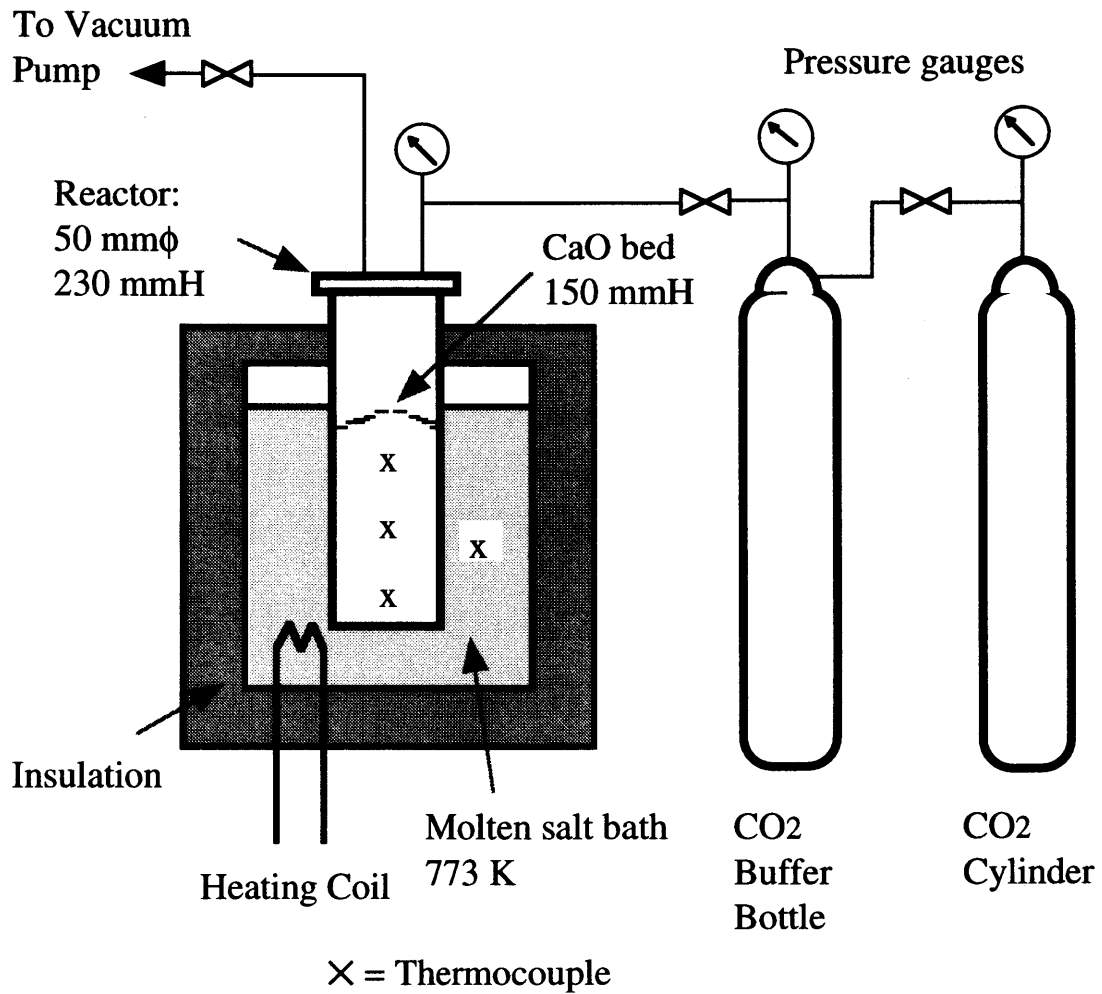


Fig.3-2 Schematic diagram of the lab-scale adiabatic packed bed reactor used for verification of the temperature upgrading ability of the CaO-CO₂ reaction.

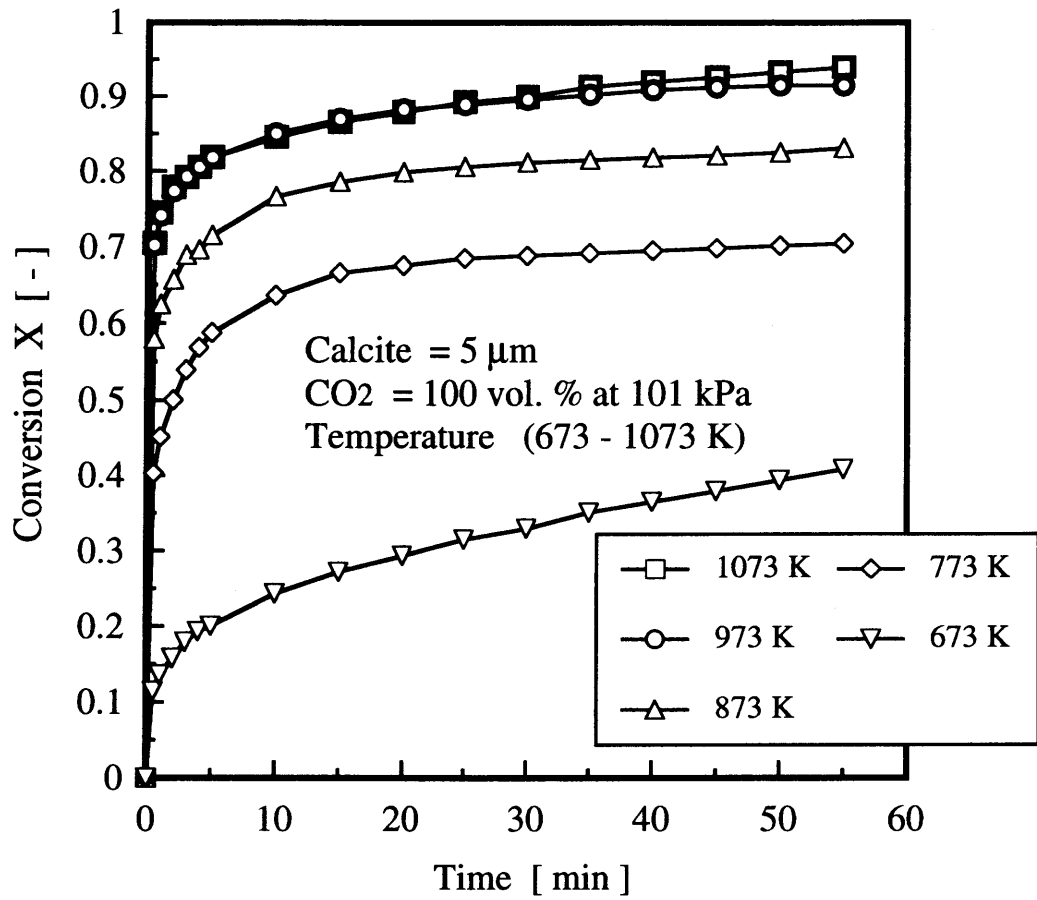


Fig.3-3 Conversion of 5 μm calcined calcite when carbonated at 673-1073 K under 101 kPa of CO₂ for 1 hr.

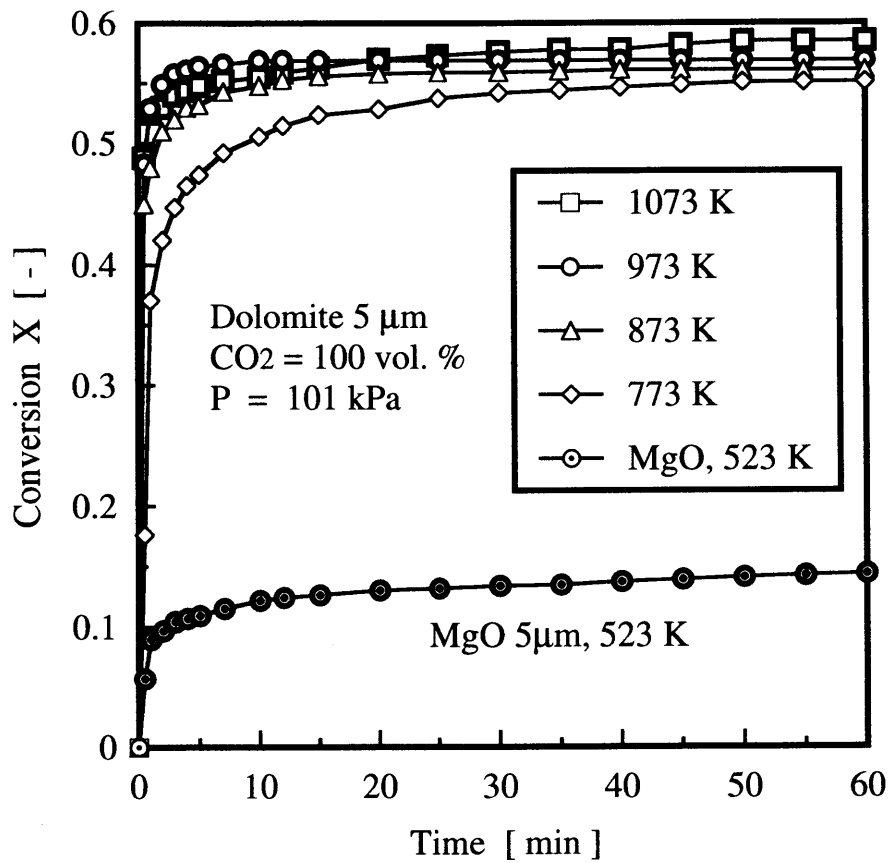


Fig.3-4 Conversion of 5 μm calcined dolomite when carbonated at 773-1073 K under 101 kPa of CO₂. Calcined magnesite is carbonated at 523K.

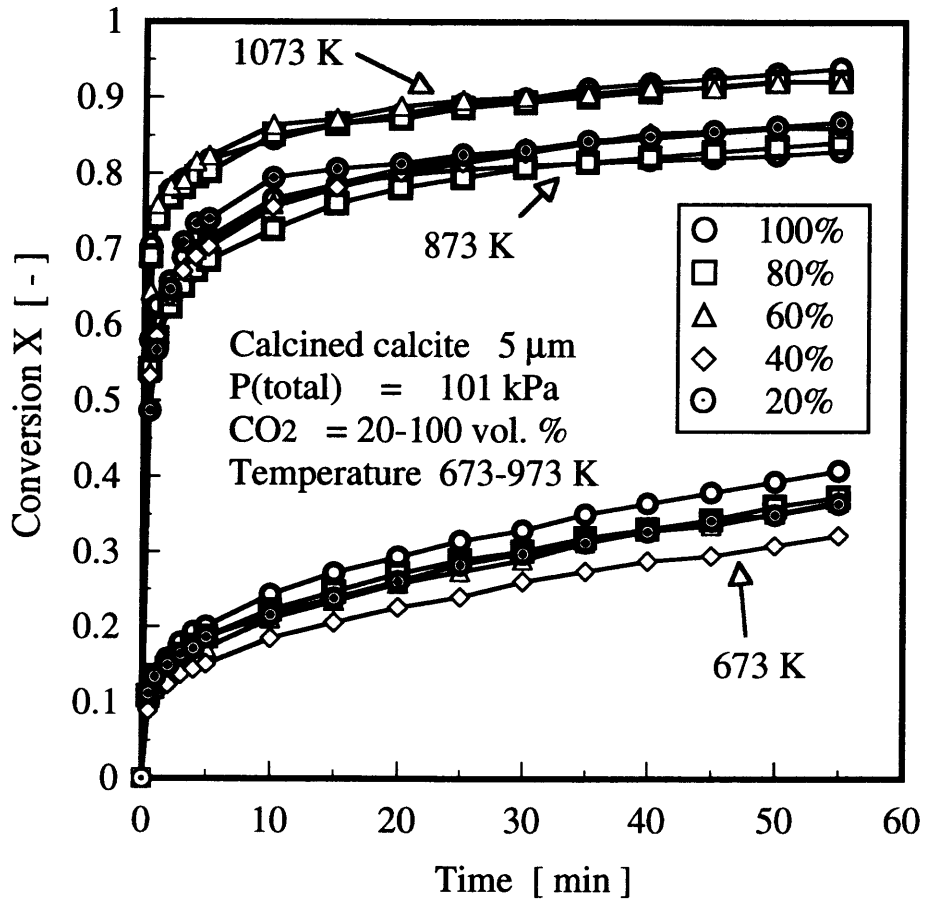


Fig.3-5 Conversion of 5 μm calcined calcite when carbonated at 673-1073 K under 20-100 vol. % CO₂ for 1 hr.

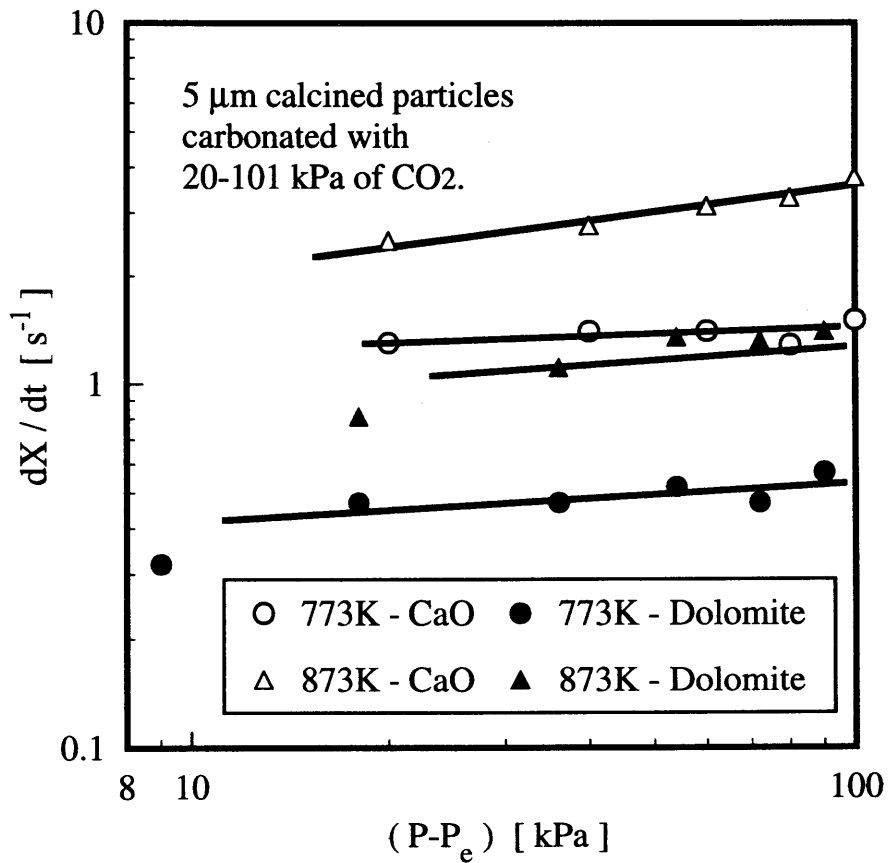


Fig.3-6(a) dX/dt vs. ($P-P_e$) for carbonation of CaO in the temperature range 773-873K

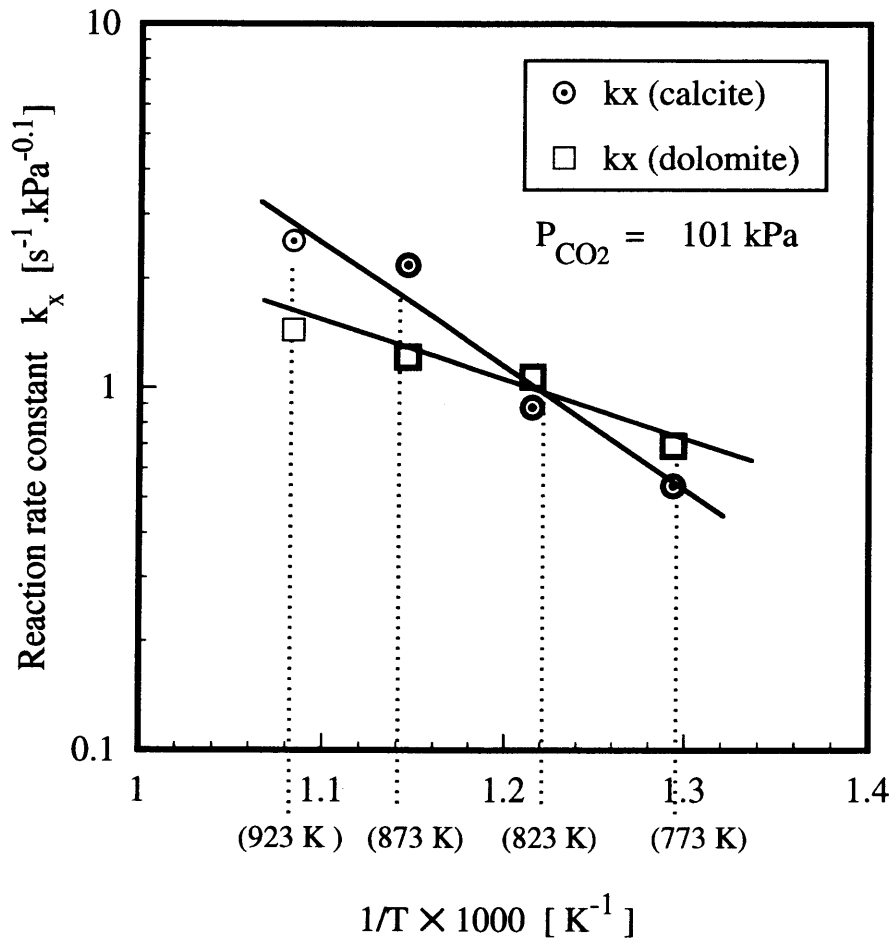


Fig.3-6(b) Reaction rate constant k_x vs. $1/T$ for the carbonation of calcite and dolomite in the temperature range 773-923 K.

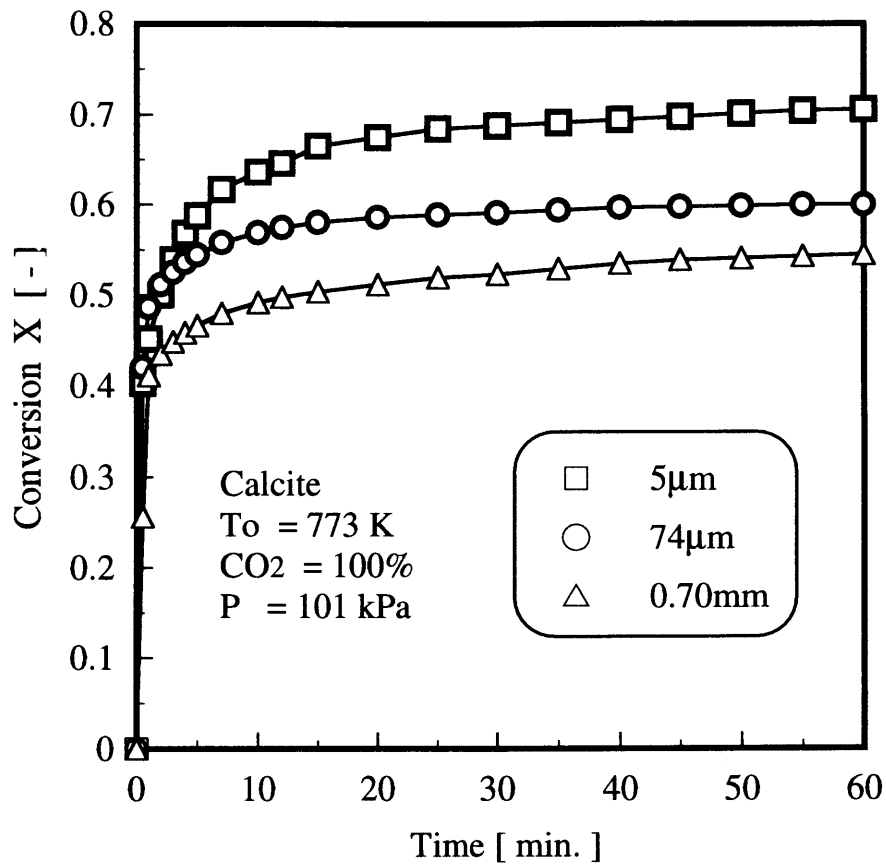


Fig.3-7(a) Conversion of calcined calcite of various sizes when carbonated at 773 K under 101 kPa of CO₂

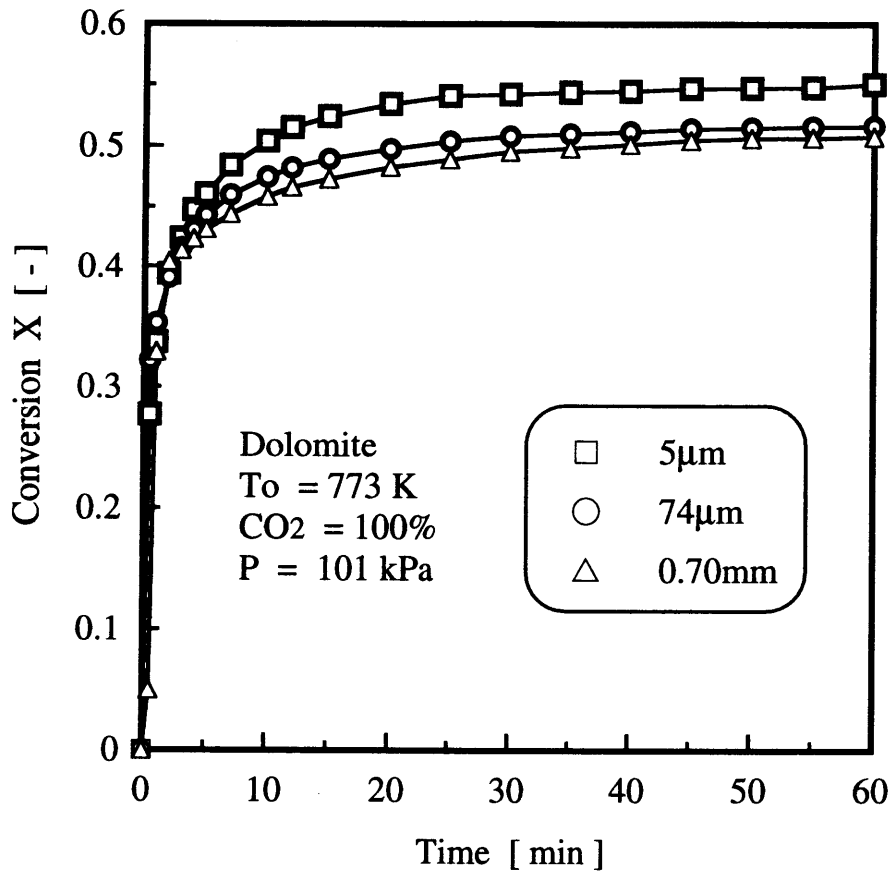


Fig.3-7(b) Conversion of calcined dolomite of various sizes when carbonated at 773K under 101kPa of CO₂

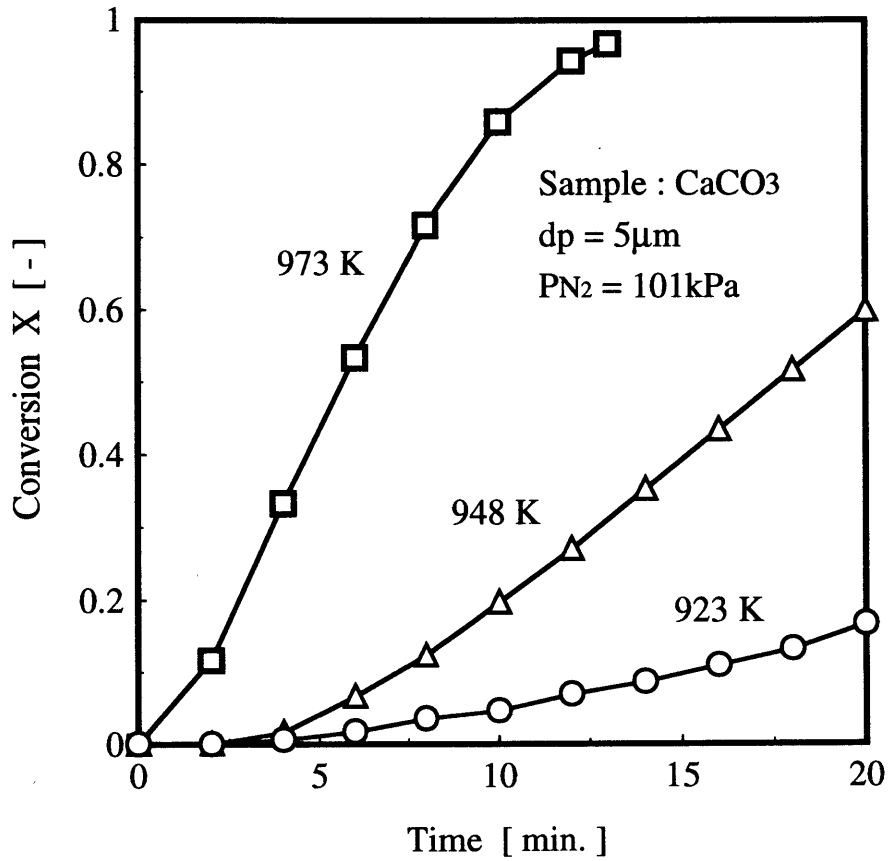


Fig.3-8 Conversion of CaCO₃ to CaO when decarbonated under various temperature and 101kPa N₂

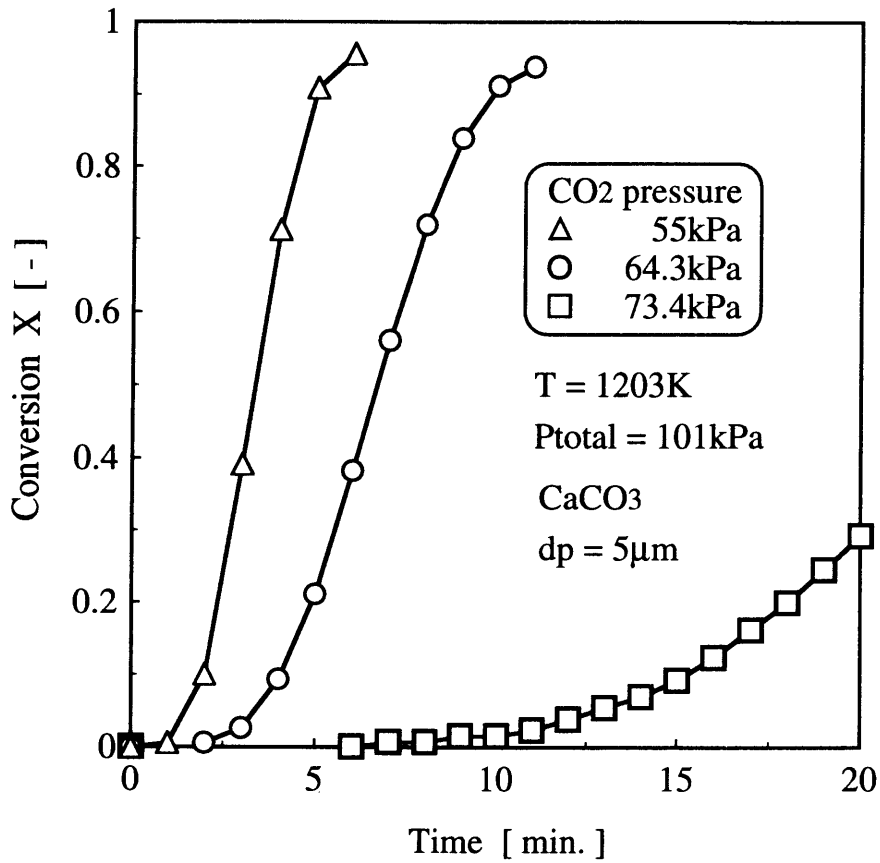


Fig.3-9 Conversion of CaCO₃ to CaO when decarbonated under 1203K and various CO₂ pressures.

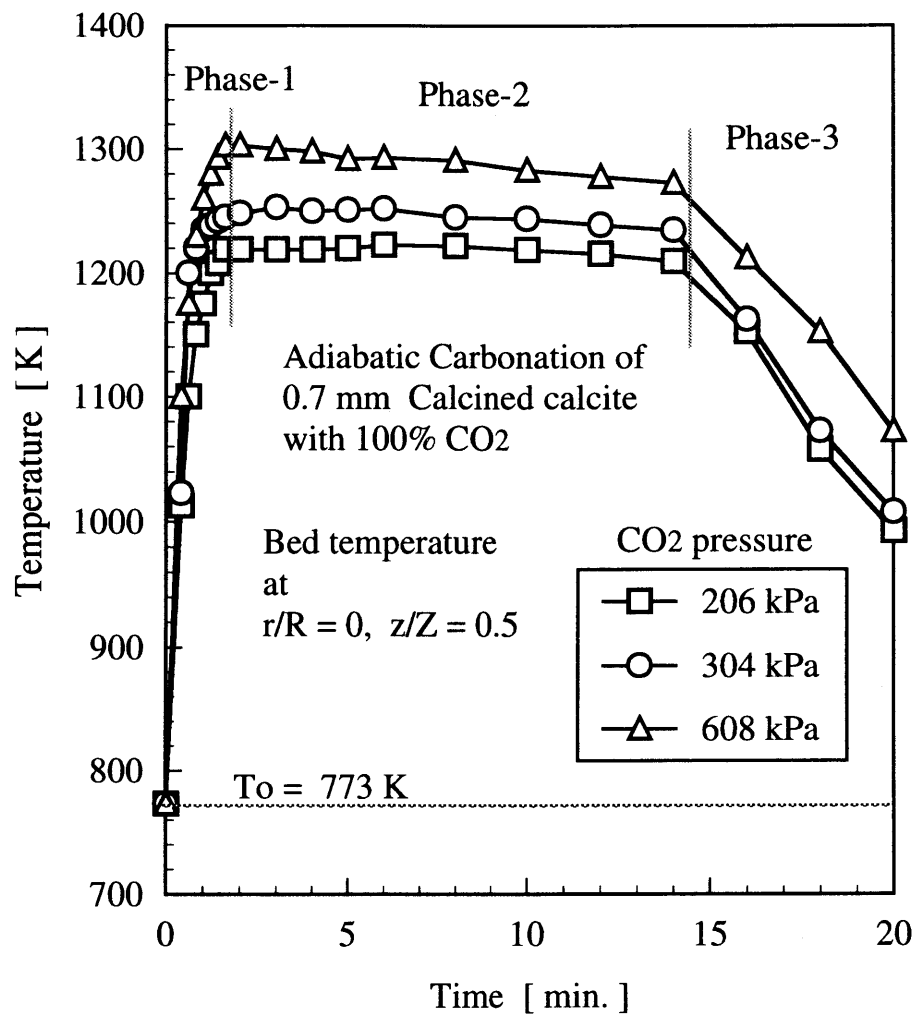


Fig.3-10 Temperature profile of the CaO reactant bed when adiabatically carbonated with CO₂ pressures of 206-608 kPa. Initial bed temperature is 773 K.

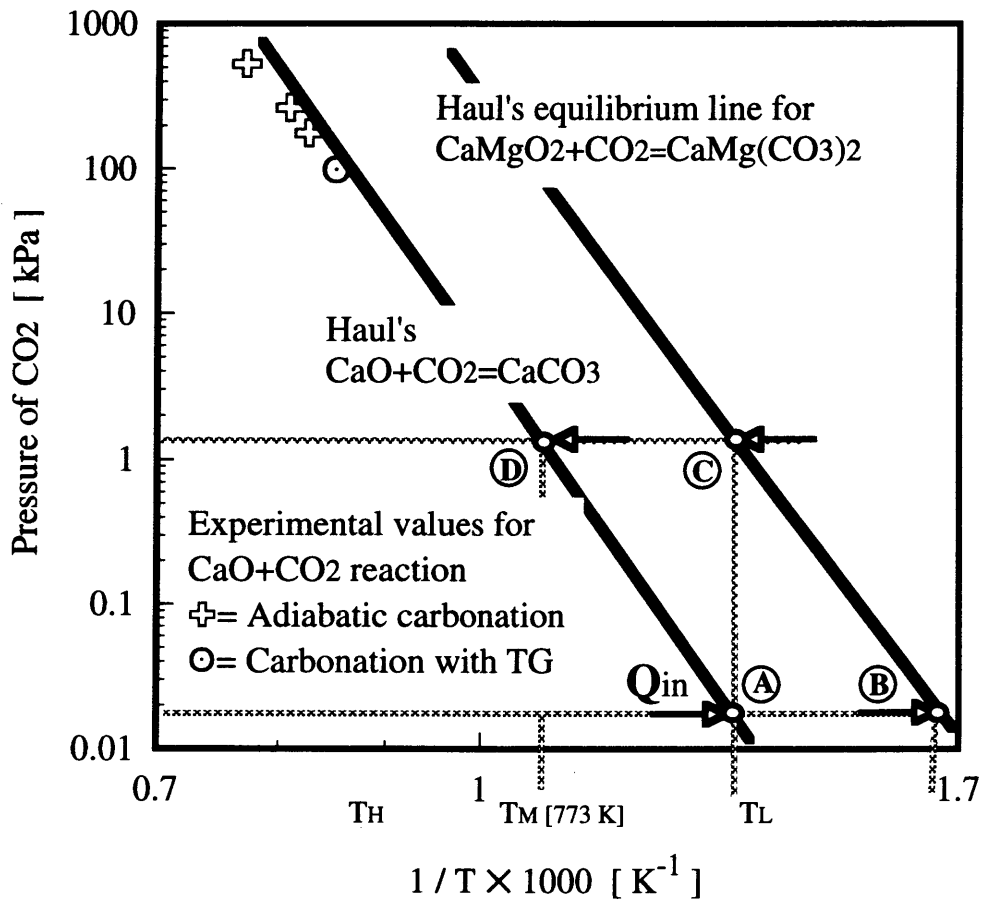


Fig.3-11 Comparison of the steady state temperature and pressure that was observed during the adiabatic carbonation of CaO against the equilibrium dissociation line of CaCO₃ developed by Haul.

4章 試作高温・加圧型熱重量分析装置による 炭酸化・脱炭酸化反応に関する検討

はじめに

1、2、3章を通し、提案したケミカルヒートポンプの要素反応である吸・脱着現象の高温・加圧下における静的・動的特性ならびに無機酸化物/炭酸塩の常圧下における速度論的検討を行った。

本章ではこれまで得られた知見に基づき試作した高温・加圧型熱重量分析装置について、CaO/CO₂反応、ゼオライト13X/CO₂吸着によりその信頼性の評価・実証を行った。

1. 試作高温・加圧型熱重量分析装置

試作した高温・加圧型熱重量分析装置の概略図をFig.4-1に示す。本装置は加圧ガス制御装置、反応容器、差動重量測定回路より構成されている。流通ガスは反応ガスとして水素、硫化水素、二酸化硫黄、二酸化炭素、水蒸気、パージガスとして窒素、アルゴンが接続できるよう設計されており、それぞれマスフローコントローラにより流量調節がなされた後、試料下部より流通し試料と反応する。また、試料容器部は試料室と標準試料室から成る双子式試料室原理の採用により浮力効果による誤差を相殺できる仕組みとなっている。さらに試料重量測定は差動重量測定法により行われ、精密重量変化測定を可能としている。また、温度測定においても試料室近傍の温度を熱電対により測定を行っている。

2. 実験

2.1 炭酸化・脱炭酸化反応試料

炭酸化・脱炭酸化反应用試料として粒径1mm程度に分級を行ったカルサイト（広島、日本産）を用いた。なお、化学組成は3章のTable 1-1に示した。

2.2 炭酸化・脱炭酸化実験方法

炭酸化実験では試料約1gをアルゴン雰囲気下、昇温速度15~20Kmin⁻¹で1203Kまで昇温、15分間保持し熱分解ならびに焼成を行った。その後15~20Kmin⁻¹で冷却を行い、反応設定温度にて流通ガスをCO₂に切り替え炭酸化反応を開始した。

一方、脱炭酸化実験においては試料をCO₂雰囲気下、昇温速度15~20Kmin⁻¹で反応温度まで昇温、そこで流通ガスをアルゴンに切り替え脱炭酸化反応を行った。

2.3 吸着実験方法

吸着実験においては2章で用いたゼオライト13Xを試料とした。実験はHe流通下、350℃で試料の脱ガスを行った後、吸着温度に設定、流通ガスをCO₂に切り替え吸着操作をし、その重量変化を測定した。

3. 結果 および 考察

3.1 常圧下の炭酸化反応における温度の影響

Fig.4-2に常圧下におけるカルサイトの炭酸化反応の重量変化を、Fig.4-3に反応率の経時変化を示す。Fig.4-2より温度制御が良好に行われていることが確認される。また、差重量についても温度変化によらず測定値のばらつきがかなり少ないことから、本装置が温度変化に対して安定性を有することが示唆された。

次にFig.4-3について、このグラフは3章のFig.3-3に対応するものであり、両者を比較すると反応率曲線の形状はほぼ同様の傾向が得られているが、反応率に関しては相違が生じている。しかし、今回の実験で使用した試料の粒径が5 μ mと1mmと大きく異なっており、特にカルサイトでは粒径の影響が顕著に現れることから(3章 Fig.3-7(a)参照)、粒径の影響を考慮すれば、相違は小さくなるものと考えられる。また、反応率曲線の形状は類似しているが反応初期の急峻な立ち上がり部ではFig.4-2とFig.3-3で異なっており、この点に関しては流動層型反応装置である本装置と従来の充填層型反応装置との相違も考慮に入れた検討が必要であると考えられる。

3.2 常圧下の脱炭酸化反応における温度の影響

カルサイトの脱炭酸化反応を1128K、1176K、常圧下において行った結果をFig.4-3に示す。本図よりこの温度域においては脱炭酸化反応が速やかに進行し、3章のFig.3-8に見られた反応初期の反応速度の遅い助走期間は見られない。しかし、常圧熱分析装置においても高温域ではこの傾向が確認されていることから両装置は傾向的に等しい結果を示すと考えられる。

3.3 常温・常圧下における吸着平衡特性

常温・常圧下におけるゼオライト13Xに対するCO₂の吸着実験を2回行った結果、本装置より求められた平衡吸着量はそれぞれ0.140 [kg-CO₂・kg⁻¹-Zeolite13X]、0.155 [kg-CO₂・kg⁻¹-Zeolite13X]となり、わずかな差は生じているものの本装置の再現性に問題はないと考えられる。また、従来の装置による常温（30℃）、常圧における平衡吸着量は0.13 [kg-CO₂・kg⁻¹-Zeolite13X]程度（Fig.1-3より）であり、絶対値としても本装置の妥当性が確認された。

結 言

試作した高温・加圧型熱重量分析装置について、カルサイトを試料として常圧下において炭酸化・脱炭酸化反応を行い、既往の熱重量分析装置の結果と比較を行った結果、反応率曲線の形状ならびに反応率いずれも同様の傾向が見受けられ、本装置の妥当性が示された。また、吸着平衡実験においても、再現性、吸着量の点において既往の装置との整合性が確認された。

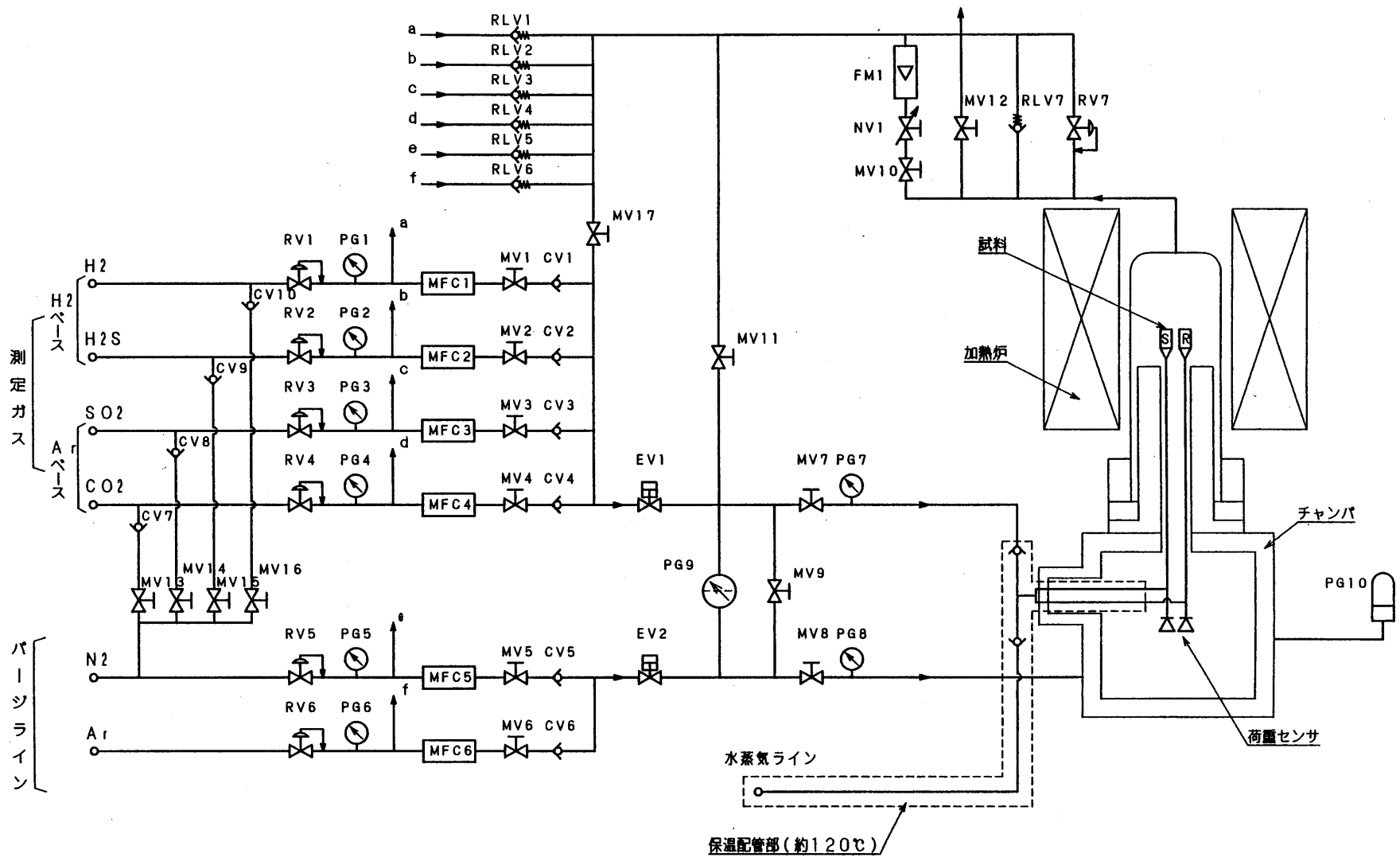


Fig.4-1 Schematic diagram of experimental apparatus

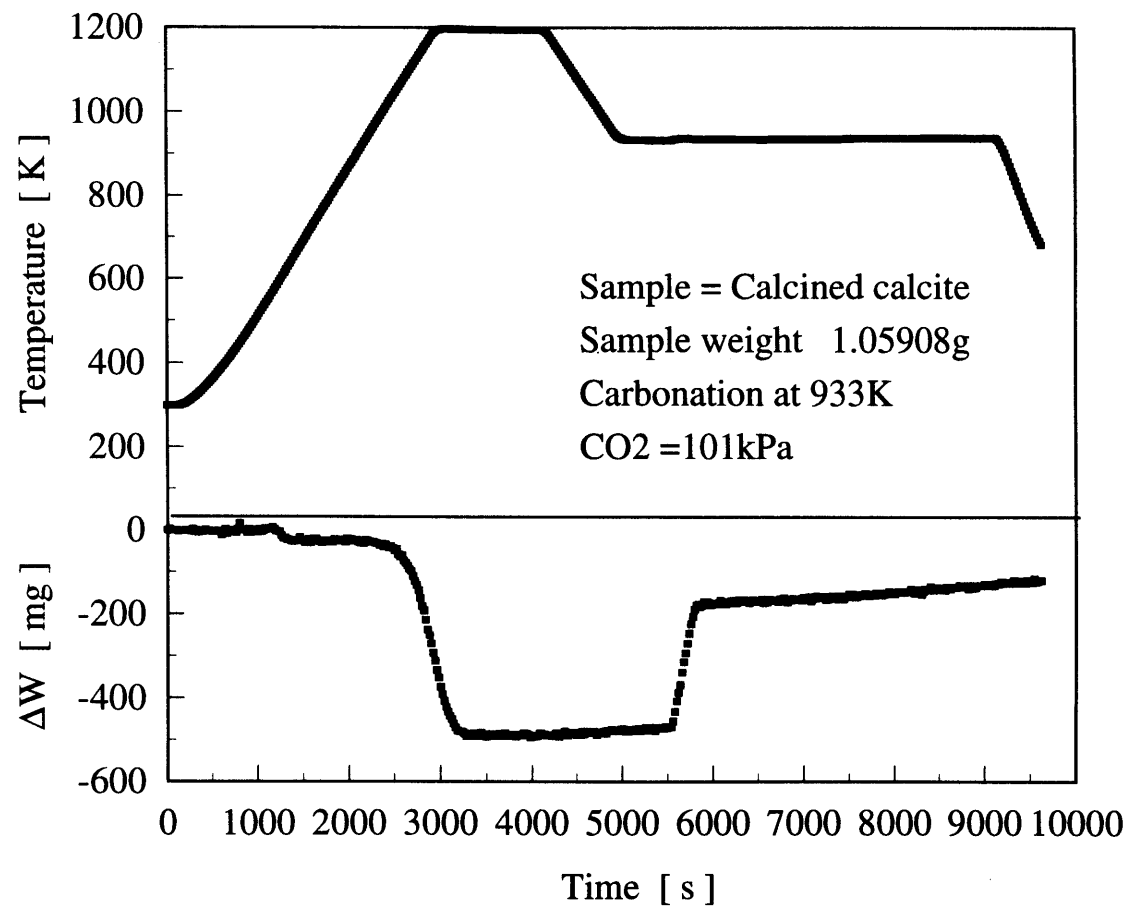


Fig.4-2 Profiles of temperature and weight when carbonated at 933K

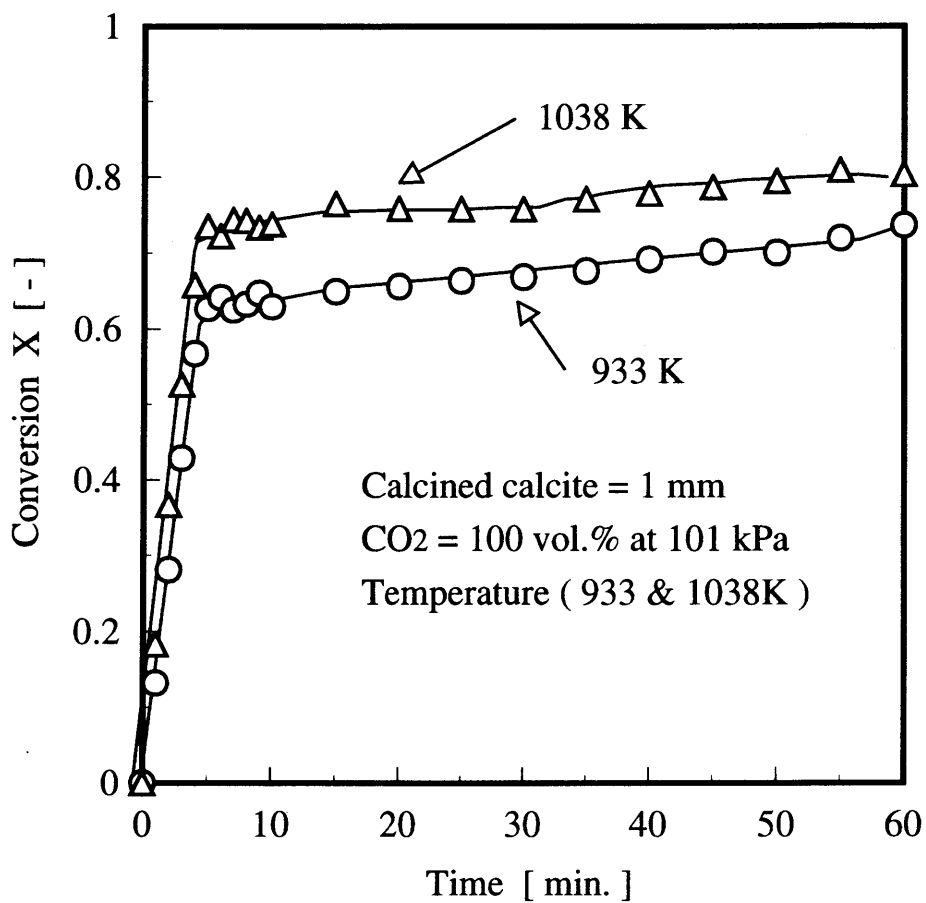


Fig.4-3 Conversion of 1mm calcined calcite when carbonated at 933K & 1038K under 101kPa of CO₂

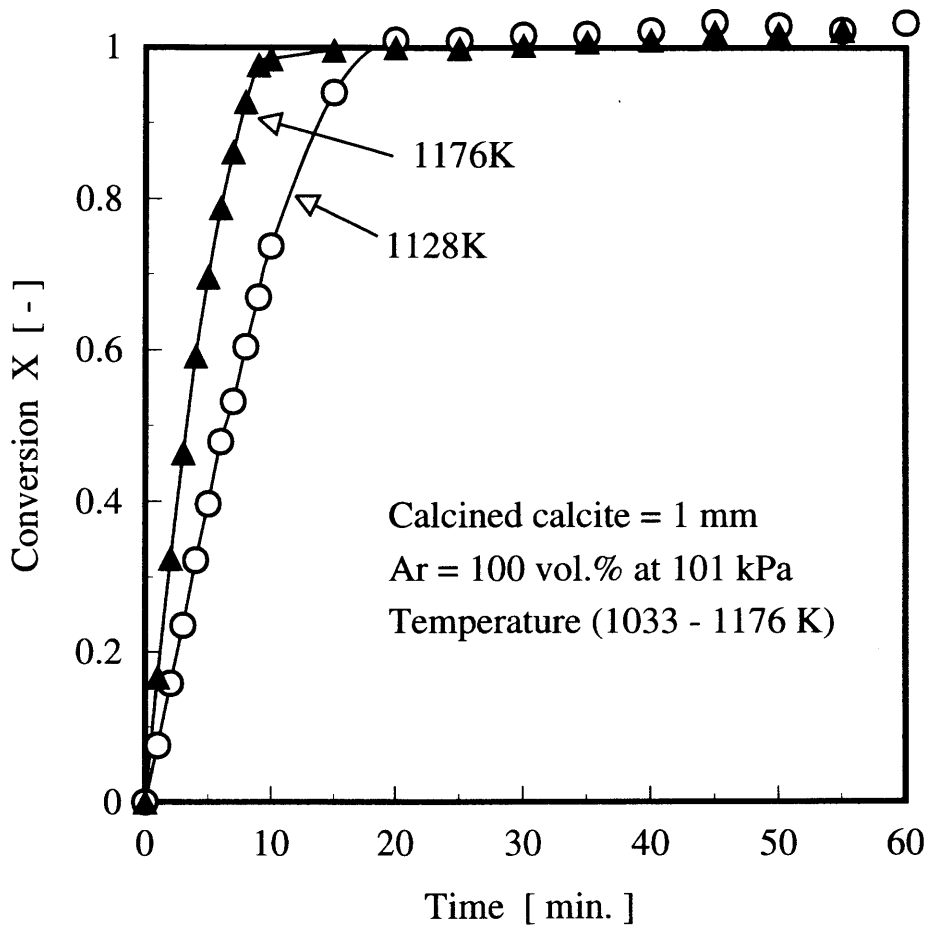


Fig.4-4 Conversion of 1mm calcined calcite when decarbonated at 1033K - 1176K under 101kPa of Ar